

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 05 septembre 2001 (05.09.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/02752	Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13400.3PA
Date du dépôt international (jour/mois/année) 04 octobre 2000 (04.10.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 04 octobre 1999 (04.10.99)
Déposant PINERI, Michel etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

17 avril 2001 (17.04.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
 34, chemin des Colombettes
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Farid ABBOU

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/FR 00/02752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G73/10 H01M8/10 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G H01M C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 November 1997 (1997-11-14) cited in the application claims 1-17	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2000

Date of mailing of the international search report

06/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2748485 A	14-11-1997	CA 2254086 A	13-11-1997
		DE 69702975 D	05-10-2000
		EP 0897407 A	24-02-1999
		WO 9742253 A	13-11-1997
		JP 2000510511 T	15-08-2000

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13400.3PA	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 02752	Date du dépôt international(jour/mois/année) 04/10/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 04/10/1999
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

1-1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

/FR 00/02752

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G73/10 H01M8/10 C08J5/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G H01M C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 novembre 1997 (1997-11-14) cité dans la demande revendications 1-17 -----	1-18

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glanddier, A

1

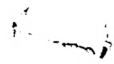
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

5/FR 00/02752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2748485 A	14-11-1997	CA 2254086 A	13-11-1997
		DE 69702975 D	05-10-2000
		EP 0897407 A	24-02-1999
		WO 9742253 A	13-11-1997
		JP 2000510511 T	15-08-2000
<hr/>			



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

AUDIER, Philippe
Brevatome
3, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 05 novembre 2000 (05.11.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13400.3PA	
Demande internationale no PCT/FR00/02752	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 04 octobre 2000 (04.10.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 04 octobre 1999 (04.10.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
04 octo 1999 (04.10.99)	99/12356	FR	24 octo 2000 (24.10.00)

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Kari Huynh-Khuong

no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WO 01/25312
PCT/FR00/02752

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

AUDIER, Philippe
Brevatome
3, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

BREVATOME

20 AVR. 2001

3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

Date d'expédition (jour/mois/année)

12 avril 2001 (12.04.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

B13400.3PA

AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR00/02752

Date du dépôt international (jour/mois/année)

04 octobre 2000 (04.10.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

04 octobre 1999 (04.10.99)

Déposant

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc

- Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

- Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

CA,EP,JP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

- Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le

12 avril 2001 (12.04.01) sous le numéro WO 01/25312

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/089061

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference B13400.3PA	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02752	International filing date (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	Priority date (day/month/year) 04 October 1999 (04.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 73/10		
Applicant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>		<p>RECEIVED JUL 16 2002 TECHNOLOGY CENTER 1700</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>		

Date of submission of the demand 17 April 2001 (17.04.01)	Date of completion of this report 17 August 2001 (17.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13400.3PA	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02752	Date du dépôt international (jour/mois/année) 04/10/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 04/10/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G73/10		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 17.08.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Kairi, M N° de téléphone +49 89 2399 8672 

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-57 version initiale

Revendications, N°:

1-19 version initiale

Dessins, feuilles:

1/3-3/3 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02752

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-57, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-19, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/3 - 3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Article 33(2) of the PCT

The prior art does not disclose a block sulphonated polyamide formed by blocks or sequences corresponding to formulae (Ix) and (Iy) that are disclosed in Claim 1 of the present invention and in which x is a real number from 5 to 10 while y is a real number equal to or higher than x.

Article 33(3) of the PCT

The closest prior art is document FR-A-2 748 485 (D1), which discloses that describes sulphonated copolyimides that can be either block, alternating or random. The length of the sequences or hydrophobic blocks can vary over a wide range and is not controlled: in formula (I) (page 8, lines 15-20), m is an integer of preferably 1 to 20 and more preferably of 2 to 10; in formula (I), n is an integer of preferably 1 to 30 and more preferably of 2 to 20. Sulphonated copolyimides can be used in the production of ion-exchange membranes for fuel cells (Claims 1-3; page 8, line 15 to page 9, line 15; abstract).

The subject matter of the present invention differs from D1 in that the length of the sulphonated blocks or

sequences corresponds to a real number x ranging from 5 to 10, while the length of the hydrophobic blocks or sequences corresponds to a real number y that is equal to or higher than x (Claim 1). The present application showed that the hydrolysis sensitivity was substantially reduced for polymers in which the hydrophilic sequences or blocks included a number of units (corresponding to the value of x) ranging from 5 to 10. It was therefore demonstrated that sulphonated polyamides formed by long blocks (with $X \geq 5$ according to the present invention) have a better mechanical stability over time in terms of resistance to cracking (examples). In other words, the embrittlement of the polymers of the present invention (e.g. in the form of membranes) resulting from their ageing due to hydrolysis, is surprisingly reduced relative to sulphonated polyimides that do not meet the specific requirements relating to the length of the hydrophilic blocks and defining the specific sulphonated polyimides of the present invention.

The purpose of the present invention is to provide a sulphonated polyimide polymer having an improved hydrolysis resistance, and hence an extended service life, that can be used essentially in the production of ion-exchange ion-conducting membranes essentially intended for fuel cells.

This solution is not obvious since D1 does not mention or suggest in any way that the length of the hydrophilic sequences is one of the essential factors having an influence on the hydrolysis resistance of sulphonated polyimides and said resistance is surprisingly improved by selecting a hydrophylic sequence length that is higher than a specific number of repetition patterns or units and lies within a narrow range in which x is equal to 5-10, the length of the hydrophilic sequences thus influencing the length of the hydrophobic sequences defined by y

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02752

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications

- 2. Citations et explications**
voir feuille séparée

C n c rnant l point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Article 33(2) PCT

L'art antérieur ne divulgue pas un polyamide sulfoné séquencé formé par des blocs ou séquences représentés par les formules (Ix) et (Iy) divulguées dans la revendication 1 de la présente invention et dans lesquelles x est un nombre réel de 5 à 10 et y est un nombre réel supérieur ou égal à x.

Article 33(3) PCT

L'art antérieur le plus proche est le document FR-A-2 748 485 (D1). D1 divulgue des copolyimides sulfonés qui peuvent être aussi bien séquencés, alternés, que statistiques. La longueur des séquences ou blocs hydrophobes peut varier entre de larges limites et n'est pas maîtrisée: ainsi m dans la formule (I) (page 8, lignes 15-20) représente un nombre entier de préférence de 1 à 20, de préférence encore de 2 à 10; n dans la formule (I) représente un nombre entier de préférence de 1 à 30, de préférence encore de 2 à 20. Les copolyimides sulfonés trouvent leur application dans la préparation de membranes échangeuses d'ions destinées aux piles à combustible (Revendications 1-3; page 8, ligne 15-page 9, ligne 15; Résumé).

L'objet de la présente invention diffère de D1 en ce que la longueur des séquences ou blocs sulfonés correspond à un nombre x réel de 5 à 10 et la longueur des séquences ou blocs hydrophobes correspond à un nombre y réel supérieur ou égal à x (Revendication 1). Il a été démontré dans la présente demande que la sensibilité à l'hydrolyse était considérablement réduite pour des polymères dont les blocs ou séquences hydrophiles étaient constitués d'un nombre d'unités (correspondant à la value de x) de 5 à 10. Il a été ainsi démontré que les polyamides sulfonés formés de longs blocs (avec $x \geq 5$, selon la présente invention) ont une meilleure stabilité mécanique dans le temps, en terme de non fissuration (Exemples). En d'autres termes, la fragilisation des polymères selon la présente invention, mis par exemple sous la forme de membranes, et qui résulte de leur vieillissement sous l'effet des phénomènes d'hydrolyse, est étonnamment réduite par rapport aux polyimides sulfonés qui ne répondent pas aux conditions spécifiques relatives aux longueurs des blocs hydrophiles, définissant les



polyimides sulfonés spécifiques selon l'invention.

Le but de la présente invention est de fournir un polymère de polyimide sulfoné dont la résistance à l'hydrolyse soit améliorée et dont la durée de vie ainsi améliorée trouve son application en particulier dans la préparation de membranes échangeuses d'ions, conductrices ioniques, notamment destinées aux piles à combustibles.

La solution est non-évidente, puisque D1 ne mentionne ni ne suggère en aucune manière, d'une part, que la longueur des séquences hydrophiles est un des facteurs essentiels influençant la résistance à l'hydrolyse des polyimides sulfonés et, d'autre part, que cette résistance à l'hydrolyse est améliorée de manière surprenante en choisissant une longueur des séquences hydrophiles supérieure à un nombre spécifique d'unités ou motifs de répétition et se situant dans une plage étroite pour x allant de 5 à 10; cette longueur des séquences hydrophiles influençant par voie de conséquence la longueur des séquences hydrophobes définie par y.

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 avril 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/25312 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:
C08G 73/10, H01M 8/10, C08J 5/22

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02752

(22) Date de dépôt international: 4 octobre 2000 (04.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/12356 4 octobre 1999 (04.10.1999) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US): COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794
Paris Cedex 16 (FR).

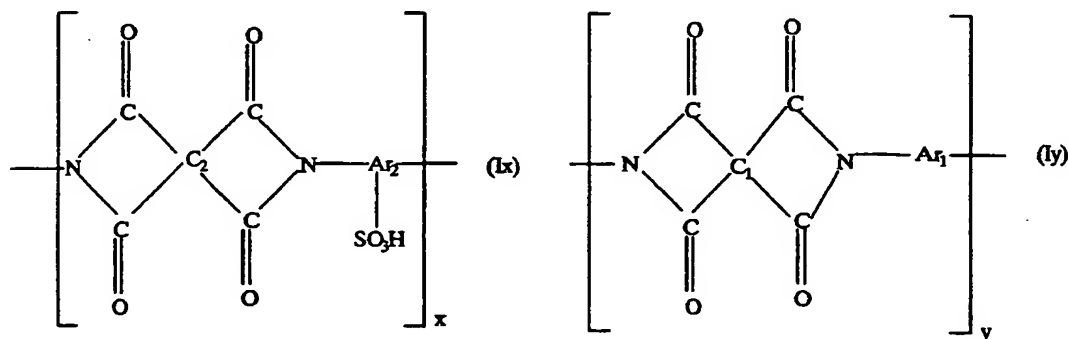
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): PINERI,
Michel [FR/FR]; Chemin de la Croix Verte, F-38330
Montbonnot (FR). GEBEL, Gérard [FR/FR]; 58,
Hameau des Charmettes, F-38120 Saint-Egrève (FR).
CORNET, Nathalie [FR/FR]; 8, rue Abbé Grégoire,
F-38000 Grenoble (FR). JOUSSE, Franck [FR/FR]; 56
ter, rue d'Amboise, F-37000 Tours (FR). MERCIER,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SULPHONATED POLYIMIDES, MEMBRANES PREPARED WITH SAME AND FUEL CELL DEVICE COMPRISING SAID MEMBRANES

(54) Titre: POLYIMIDES SULFONES, MEMBRANES PREPAREES AVEC CEUX-CI ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPORTANT CES MEMBRANES



(57) Abstract: The invention concerns a block polyimide formed with blocks or sequences represented by the following formulae (I_x) and (I_y) wherein: x is a real number between 5 and 10, and y is a real number not less than x; and the groups C₁ and C₂ can be identical or different and represent each a tetravalent group comprising at least a carbonaceous aromatic cycle, optionally substituted, having 6 to 10 carbon atoms and/or an aromatic heterocycle, optionally substituted, having 5 to 10 carbon atoms and comprising one or several heteroatoms selected among S, N and O; C₁ and C₂ forming each, with the neighbouring imide groups cycles with 5 or 6 atoms; the groups Ar₁ and Ar₂ can be identical or different and represent each a divalent group comprising at least a carbonaceous aromatic cycle, optionally substituted, having 6 to 10 carbon atoms and/or an aromatic heterocycle, optionally substituted, having 5 to 10 carbon atoms and comprising one or several heteroatoms selected among S, N and O; at least one of said carbonaceous aromatic cycles or heterocycle of Ar₂ being, moreover, substituted by a sulphonic acid group. The invention also concerns a membrane containing said sulphonated polyimide and a fuel cell device comprising at least one of said membranes.

(57) Abrégé: Polyimide sulfoné séquencé formé par les blocs ou séquences représentés par les formules (I_x) et (I_y) suivantes: dans lesquelles: x est un nombre réel de 5 à 10; et y est un nombre réel supérieur ou égal à x; et les groupes C₁ et C₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O; C₁ et C₂ formant chacun, avec les groupes imides voisins, des cycles à 5 ou 6 atomes, les groupes Ar₁ et Ar₂ peuvent

[Suite sur la page suivante]



Régis [FR/FR]; 17 avenue Joannes Gazagne, F-69540
Irigny (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(74) Mandataire: AUDIER, Philippe; Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): CA, JP, US.

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

être identiques ou différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuelle-
ment substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5
à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisi parmi S, N et O; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés
et/ou hétérocycle de Ar₂ étant, en outre, substitué par au moins un groupe acide sulfonique. Membrane comprenant ledit polyimide
sulfoné et dispositif de pile à combustible comprenant au moins une de ces membranes.

POLYIMIDES SULFONES, MEMBRANES PREPAREES AVEC CEUX-CI
ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE
COMPORTANT CES MEMBRANES

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à des polyimides sulfonés, plus précisément à des polyimides sulfonés à durée de vie améliorée qui trouvent, en particulier, leur application dans la préparation de membranes échangeuses d'ions, conductrices ioniques, notamment destinées aux piles à combustible, en particulier aux piles à combustible à basses températures, c'est-à-dire fonctionnant généralement depuis la température ambiante jusqu'à environ 100°C.

En conséquence, l'invention a également trait aux membranes préparées avec lesdits polyimides sulfonés à durée de vie améliorée, et à un dispositif de pile à combustible, en particulier du type à électrolyte solide, comprenant au moins une desdites membranes.

Le domaine technique de l'invention peut ainsi être défini comme celui des piles à combustible, en particulier à piles à combustible du type à électrolyte solide.

Les piles à combustible du type à électrolyte polymère solide trouvent, en particulier, leur application dans les véhicules électriques qui font actuellement l'objet de nombreux programmes de développement, afin d'apporter une solution à la pollution causée par les véhicules à moteur thermique.

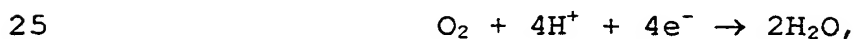
Les piles à combustible à électrolyte polymère solide pourraient permettre, en jouant le rôle de convertisseur d'énergie électrochimique, associé à un réservoir d'énergie embarquée, par exemple de l'hydrogène ou un alcool, de surmonter les problèmes, notamment d'automobile, de temps de recharge et d'autonomie, liés à l'utilisation de batteries dans les véhicules électriques.

L'assemblage schématique d'une pile à combustible, permettant la production d'énergie électrique, est représenté en partie sur la figure 1 jointe.

L'élément essentiel d'une telle pile est une membrane de type échangeuse d'ions formée d'un électrolyte solide polymère (1), sert à séparer le compartiment anodique (2), où se produit l'oxydation du combustible, tel que l'hydrogène H_2 (4), selon le schéma :



du compartiment cathodique (3), où l'oxydant, tel que l'oxygène de l'air O_2 (5) est réduit, selon le schéma :



avec production d'eau (6), tandis que l'anode et la cathode sont reliées par un circuit extérieur (10). L'eau ainsi produite circule entre les deux

compartiments par électro-osmose et par diffusion (flèches 11, 12).

Les électrodes volumiques (13), placées de part et d'autre de la membrane, comprennent généralement une zone active (14) et une zone diffusionnelle (15). La zone active est constituée de graphite poreux recouvert de grains de métal noble (16), tel que le platine, et un mince dépôt de polymère conducteur ionique, de structure similaire à celle de la membrane, permet le transport ionique. La zone diffusionnelle (15) est constituée d'un poreux rendu hydrophobe par l'intégration d'un polymère hydrophobe, tel que le PTFE. Le caractère hydrophobe permet l'évacuation de l'eau liquide.

Les protons produits à l'anode, par oxydation, par exemple de l'hydrogène en surface des grains de platine, sont transportés (9) au travers de la membrane jusqu'à la cathode où ils se recombinent avec les ions produits par la réduction, par exemple de l'oxygène de l'air pour donner de l'eau (6).

Les électrons, ainsi produits (17), permettent d'alimenter, par exemple, un moteur électrique (18) placé dans le circuit extérieur (10), avec comme seul sous-produit de la réaction, de l'eau.

L'ensemble membrane et électrodes est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du millimètre et chaque électrode est alimentée par l'arrière, par exemple à l'aide d'une plaque cannelée, par les gaz.

Les densités de puissance obtenues par cette recombinaison et qui sont généralement de l'ordre

de 0,5 à 2 W/cm², dans le cas où l'on met en oeuvre de l'hydrogène et de l'oxygène, nécessitent l'association de plusieurs de ces structures électrode volumique-membrane-électrode volumique pour obtenir, 5 par exemple les 50 kW nécessaires à un véhicule électrique standard.

Autrement dit, il est nécessaire d'assembler un nombre important de ces structures, dont les surfaces élémentaires peuvent être de l'ordre de 10 20 x 20 cm², pour obtenir la puissance voulue, notamment dans le cas où la pile à combustible est mise en œuvre dans un véhicule électrique.

Dans ce but, chaque ensemble formé de deux électrodes et d'une membrane, définissant une cellule 15 élémentaire de la pile à combustible, est ainsi disposé entre deux plaques étanches (7, 8) qui, d'une part, assurent la distribution de l'hydrogène, côté anode et, d'autre part, de l'oxygène côté cathode. Ces plaques sont appelées des plaques bipolaires.

20 La membrane conductrice ionique est généralement une membrane organique contenant des groupes ioniques qui, en présence d'eau, permettent la conduction des protons (9) produits à l'anode par oxydation de l'hydrogène.

25 L'épaisseur de cette membrane est de quelques dizaines à quelques centaines de microns et résulte d'un compromis entre la tenue mécanique et la chute ohmique. Cette membrane permet également la séparation des gaz. La résistance chimique et 30 électrochimique de ces membranes permet, en général, un

fonctionnement en pile sur des durées supérieures à 1 000 heures.

Le polymère constituant la membrane doit donc remplir un certain nombre de conditions relatives à ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques.

Le polymère doit tout d'abord pouvoir donner des films minces, de 50 à 100 micromètres, denses, sans défauts. Les propriétés mécaniques, module de contrainte à la rupture, ductilité, doivent le rendre compatible avec les opérations d'assemblage comprenant, par exemple, un serrage entre des cadres métalliques.

Les propriétés doivent être préservées en passant à l'état sec à l'état humide.

Le polymère doit avoir une bonne stabilité thermique à l'hydrolyse et présenter une bonne résistance à la réduction et à l'oxydation jusqu'à 100°C. Cette stabilité s'apprécie en terme de variation de résistance ionique, et en terme de variation des propriétés mécaniques.

Le polymère doit enfin posséder une forte conductivité ionique, cette conductivité est apportée par des groupements acides forts, tels que des groupements acides phosphoriques, mais surtout sulfoniques reliés à la chaîne du polymère. De ce fait, ces polymères seront généralement définis par leur masse équivalente, c'est-à-dire par le poids de polymère en gramme par équivalent acide.

A titre d'exemple, les meilleurs systèmes développés actuellement sont capables de fournir une

puissance spécifique de 1 W.cm^{-2} , soit une densité de courant de 2 A.cm^{-2} pour 0,5 Volts.

Depuis 1950, de nombreuses familles de polymères sulfonés ont été testés comme membranes sans qu'il soit actuellement possible d'établir avec certitude des relations entre structure chimique, morphologie du film et performances.

On a tout d'abord mis en oeuvre des résines de type phénolique sulfonées préparées par sulfonation de produits polycondensés, tels que les polymères phénol-formaldéhyde.

Les membranes préparées avec ces produits sont peu coûteuses, mais n'ont pas une stabilité à l'hydrogène suffisante à 50-60°C pour des applications de longue durée.

On s'est ensuite tourné vers les dérivés du polystyrène sulfoné qui présentent une stabilité supérieure à celle des résines phénoliques sulfonées, mais ne peuvent être utilisés à plus de 50-60°C.

Les meilleurs résultats sont actuellement obtenus avec des copolymères dont la chaîne principale linéaire est perfluorée et dont la chaîne latérale porte un groupement acide sulfonique.

Ces copolymères sont disponibles dans le commerce sous la marque déposée de NAFION® de la Société Du Pont, ou ACIPLEX-S® de la Société Asahi Chemical, d'autres sont expérimentaux, produits par la Société DOW pour la fabrication de la membrane dénommée "XUS".

Ces produits ont fait l'objet de nombreux développements et conservent leurs propriétés plusieurs

milliers d'heures entre 80 et 100°C avec des densités de courant dépendant des pressions partielles des gaz et de la température. La densité de courant est typiquement de 1 A.cm⁻² à 0,7 Volts pour le Nafion® 112
5 avec une épaisseur de 50 µm.

La stabilité thermique de ces structures, c'est-à-dire, dans le cas présent, la capacité de résister à l'hydrolyse acide, et la dégradation par des radicaux libres produits au cours du fonctionnement de
10 la pile, à une température comprise entre 60 et 100°C, pendant plusieurs milliers d'heures, est démontrée.

Aux critères déjà indiqués plus haut, qui doivent être remplis par la membrane, il convient d'ajouter la résistance à l'oxydation au contact de
15 l'oxygène du compartiment cathodique et la résistance à la réduction en présence d'H₂.

D'autre part, dans l'optique du développement de piles à combustible utilisables pour la traction automobile, un autre problème essentiel,
20 désormais bien identifié par les experts, est le coût de la membrane, ce dernier est avec celui des plaques bipolaires le facteur prépondérant influençant le prix de revient de la pile à combustible.

En 1995, le coût des membranes produites ou
25 en développement est de l'ordre de 3 000 à 3 500 F/m² et l'on estime qu'il faut diviser ce coût par 10, voire par 20, pour assister à un développement industriel des piles à combustible pour l'industrie automobile.

Dans une perspective d'abaissement des
30 coûts, des poly 1,4-(diphényl-2,6)-phényléther sulfonés sur la chaîne principale, des polyéther-sulfones et

polyéther-cétones ont été synthétisés et testés sans réellement rivaliser avec les membranes fluorées en ce qui concerne les performances instantanées et la durabilité.

5 Afin de fournir des membranes répondant aux conditions, déjà mentionnées ci-dessus, relatives notamment à leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques, tout en présentant un coût de fabrication nettement plus faible que celui, 10 prohibitif des membranes perfluorées, décrits plus haut, ont été développés de nouveaux polymères en polyimides sulfonés qui sont décrits dans le document FR-A-2 748 485. La possibilité d'utilisation de membranes en ces polyimides sulfonés dans une pile à 15 combustible a été amplement démontrée par un fonctionnement pendant plus de 3 000 heures avec de bonnes performances.

 En outre, il a été montré que les membranes obtenues à partir de polyimides sulfonés ne subissaient 20 que peu de dégradation par les radicaux libres formés au cours du fonctionnement en pile.

 En effet, au cours du fonctionnement de ces membranes en pile à combustible, des radicaux libres se forment à partir du H_2O_2 , résultant de la réduction 25 incomplète - à 2 électrons - de l'oxygène et de la réaction de cette eau oxygénée avec des impuretés au sein de la membrane. Les radicaux OH^\bullet et OH_2^\bullet , ainsi formés réagissent avec les chaînes non perfluorées, entraînant la rupture des liaisons C-C.

La rupture des liaisons entraîne à son tour une perte des propriétés mécaniques et une perte de conduction ionique par élution de courtes séquences contenant des fonctions sulfoniques. Ce type de
5 dégradation semble se produire avec la plupart des structures des polymères non perfluorés et seules des solutions partielles permettant de limiter l'élution des groupes sulfoniques, par exemple, une réticulation, ont été mises en place.

10 Un test simple montrant la sensibilité aux radicaux libres des polymères, consiste à immerger les membranes dans une solution de H_2O_2 contenant des ions ferreux à une température de $80^\circ C$.

Un résultat similaire a été indiqué dans le
15 document WO-A-99/10165 pour des membranes obtenues à partir de polyimides contenant des dianhydrides phtaliques.

Cependant, si ces membranes obtenues à partir de polyimides sulfonés ne subissent pas de
20 dégradation par les radicaux libres formés au cours du fonctionnement en pile, elles peuvent par contre se dégrader par hydrolyse des polyimides en présence d'eau.

Cette réaction d'hydrolyse induit de
25 manière semblable des cassures de chaînes et l'élution des fonctions sulfoniques.

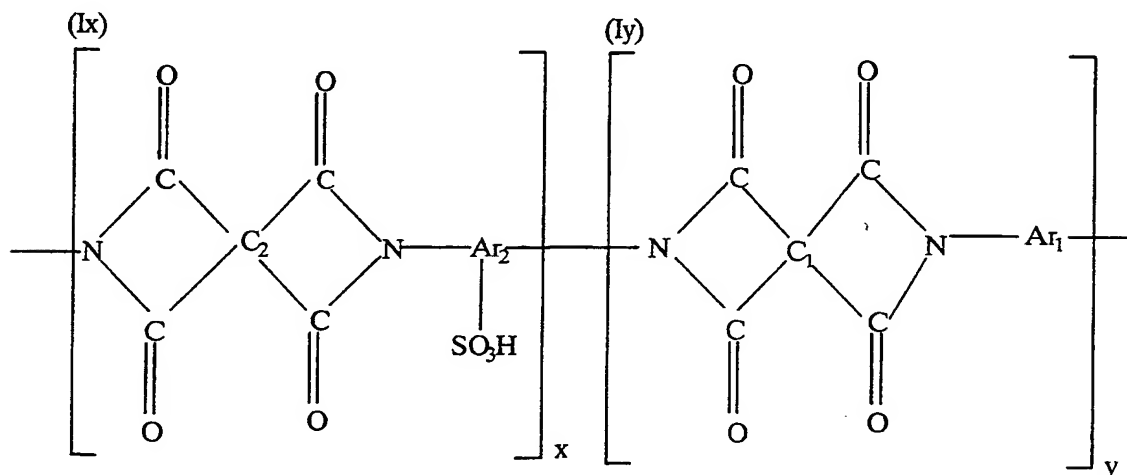
L'hydrolyse constitue donc un des facteurs de dégradation majeur des polyimides.

Il existe donc un besoin pour des
30 polyimides sulfonés dont la résistance à l'hydrolyse soit améliorée.

Le but de la présente invention est de fournir un polymère de polyimide sulfoné qui réponde à ce besoin.

Le but de la présente invention est encore
 5 de fournir un polymère de polyimide sulfoné qui ne présente pas les inconvénient, limitations, défauts et désavantages des polyimides sulfonés de l'art antérieur et qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints,
 10 conformément à l'invention par un polyimide sulfoné séquencé formé par les blocs ou séquences représentés par les formules (I_x) et (I_y) suivantes :



dans lesquelles :

- 15 - x est un nombre réel de 5 à 10 ; et
- y est un nombre réel supérieur ou égal à x ;
- et les groupes C₁ et C₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné,
- 20 éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,

éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; C₁ et C₂ formant chacun, avec les groupes imides voisins, des cycles à 5 ou 6 atomes,

5 - les groupes Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,

10 éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de Ar₂ étant, en outre, substitué par au moins un groupe acide sulfonique.

15 De manière surprenante, il a été montré que les réactions et hydrolyse qui affectent normalement les polyimides sulfonés étaient considérablement réduites lorsque l'on allongeait la longueur de la séquence ou bloc qui contient les groupes sulfoniques,

20 c'est-à-dire de la séquence ou bloc hydrophile.

Il s'est avéré que la sensibilité à l'hydrolyse était considérablement réduite pour des polymères dont les blocs ou séquences hydrophiles étaient constitués d'un nombre d'unités de répétition

25 (correspondant à la valeur de x) de 5 à 10.

Cet allongement de la séquence hydrophile induit un allongement semblable de la séquence hydrophobe, c'est-à-dire de la séquence ou bloc qui ne contient pas de groupes sulfoniques.

30 La longueur de ces blocs ou séquences est définie par le nombre y qui représente le nombre

d'unités de répétition des blocs hydrophobes. y est supérieur ou égal à x. Ce nombre y sera, de ce fait, selon l'invention, par exemple au moins égal à 5, de préférence y a une valeur de 5 à 40.

5 Le polymère selon l'invention mis, par exemple, sous forme de membranes, présente une grande stabilité mécanique, c'est-à-dire qu'il conserve toutes ses propriétés mécaniques, même après une durée prolongée à de l'eau, en particulier aucune fissure
10 n'est observée, même après plusieurs centaines d'heures à 80°C dans l'eau.

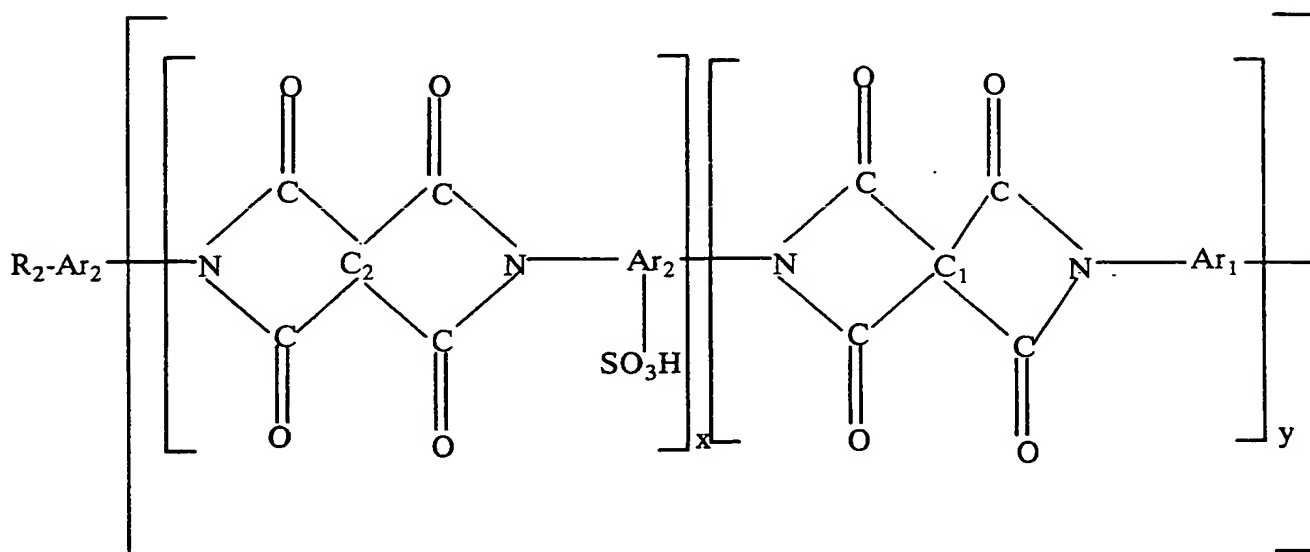
 En d'autres termes, la fragilisation des polymères selon l'invention, mis par exemple sous la forme de membranes, et qui résulte de leur
15 vieillissement, sous l'effet des phénomènes d'hydrolyse, est notablement étonnamment réduite par rapport aux polyimides sulfonés qui ne répondent pas aux conditions spécifiques relatives aux longueurs des blocs hydrophiles, définissant les polyamides sulfonés
20 spécifiques selon l'invention.

 En outre, l'allongement des séquences ou blocs hydrophiles des polymères, selon l'invention, induit également une forte diminution de la perte de masse et de la chute de conductivité, qui est
25 couramment observée avec les polymères de l'art antérieur, n'ayant pas une telle longueur des séquences hydrophiles et, par voie de conséquence, hydrophobes.

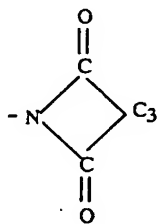
 Il s'est avéré, en outre, que la résistance du polymère selon l'invention était particulièrement
30 élevée pour une valeur de x, de préférence, de 5 à 9.

Cette valeur de x correspond à une valeur de y de 5 à 10 ; la relation $y \geq x$ étant, bien entendu, vérifiée.

Le copolymère selon l'invention peut être défini comme un copolyimide sulfoné séquencé et répond, de préférence, à la formule générale suivante (I) :



dans laquelle C_1 , C_2 , Ar_1 et Ar_2 , x et y ont la signification déjà donnée ci-dessus et où chacun des groupes R_1 et R_2 représente NH_2 , ou un groupe de formule :



où C_3 est un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant

de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O, C₃ formant avec le groupe imide voisin un cycle à 5 ou 6 atomes.

Dans la formule (I) ci-dessus, en outre :

- 5 - z représente un nombre, de préférence 1 à 10, de préférence encore de 2 à 6.

Le poids moléculaire du polyimide selon l'invention est généralement de 10 000 à 100 000, de préférence de 20 000 à 80 000.

- 10 Le poids moléculaire équivalent du polyimide selon l'invention est, de préférence, de 400 à 2500, de préférence encore de 500 à 1 200.

Le poids moléculaire équivalent est défini par le poids de polymère en grammes par équivalent acide.

15

De ce fait, les nombres x et y seront choisis, de telle sorte que le poids moléculaire équivalent soit généralement de 400 à 2 500, de préférence encore de 500 à 1 200.

- 20 On a vu que des copolyimides sulfonés sont décrits de manière générale dans le document FR-A-2 748 485. Les copolymères décrits dans ce document ne présentent pas de résistance à l'hydrolyse et il n'est donné aucune indication sur la nature des polymères mis
- 25 en œuvre dans ce document qui peuvent être aussi bien séquencés, alternés, que statistiques.

Dans ce document, la longueur des séquences ou blocs hydrophiles et la longueur correspondante des blocs hydrophobes peut varier entre de larges limites

30 et n'est pas maîtrisée : ainsi x et y peuvent être

choisis dans un très large intervalle allant respectivement de 1 à 30 et de 1 à 20.

Ce document ne mentionne ni ne suggère en aucune manière, d'une part, que la longueur des séquences hydrophiles est un des facteurs essentiels influençant la résistance à l'hydrolyse des polyimides sulfonés et, d'autre part, que cette résistance à l'hydrolyse est améliorée de manière surprenante en choisissant une longueur des séquences hydrophiles supérieure à un nombre spécifique d'unités ou motifs de répétition et se situant dans une plage étroite pour x allant de 5 à 10 et, de préférence, de 5 à 9 ; cette longueur des séquences hydrophiles influençant par voie de conséquence la longueur des séquences hydrophobes, définie par y qui se trouve dans les plages, mentionnées plus haut.

Outre la résistance à l'hydrolyse sur une durée prolongée, qui se manifeste par l'absence de vieillissement et donc le maintien des propriétés mécaniques et de conductivité dans le temps, les polyimides sulfonés selon l'invention présentent toutes les propriétés avantageuses des polyimides sulfonés qui sont, par exemple, décrites dans le document FR-A-2 748 485, c'est-à-dire que les propriétés avantageuses connues des polyimides sulfonés ne sont pas affectées par le fait que les polyimides sulfonés selon l'invention se trouvent pourvus, à l'inverse des polyimides sulfonés de l'art antérieur d'une excellente résistance à l'hydrolyse.

Au contraire, les propriétés avantageuses sont conservées sur une longue durée.

Ainsi, les polymères selon l'invention présentent toutes les propriétés nécessaires à la réalisation de membranes et en particulier de membranes échangeuses de cations, spécifiquement conçues pour les
5 piles à combustibles, et leurs performances sont essentiellement compatibles avec une application dans une pile à combustible.

L'invention concerne donc une membrane comprenant le polyimide sulfoné selon l'invention.

10 En particulier, ces copolymères peuvent être facilement mis sous la forme de films ou de membranes d'une épaisseur adéquate.

Ces polymères ont une capacité d'échange d'ions très élevée, supérieure à 0,4 meq/g, par
15 exemple, de 0,8 à 2,5 meq/g.

Les membranes comprenant ces polymères ont également une grande stabilité thermique, notamment, à l'hydrolyse acide à haute température, c'est-à-dire pour les membranes les plus stables jusqu'à une
20 température pouvant atteindre par exemple 100°C, et ce, pendant une longue durée pouvant atteindre, par exemple, 3 000 heures.

Ces conditions sont les conditions d'utilisation pouvant survenir dans les piles à
25 combustible où les membranes, décrites dans ce document, sont essentiellement mises en oeuvre.

De même, les membranes, comprenant le polymère selon l'invention, ont d'excellentes résistances à la réduction et à l'oxydation.

30 Enfin, comme cela est décrit plus loin, les polyimides selon l'invention sont préparées de manière

simple, par des procédés éprouvés sur le plan industriel et à partir de matières premières disponibles et de faible coût. De ce fait, les membranes obtenues, ainsi que les piles à combustibles qui comprennent ces membranes, bien qu'elles présentent une longévité étonnamment accrue, ne voient-elles pas leur prix en souffrir.

L'invention concerne donc un dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane selon l'invention.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail, en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une pile à combustible comprenant plusieurs cellules élémentaires avec un assemblage Electrode-Membrane-Electrode, ainsi que des plaques bipolaires ;

- la figure 2 est un graphique qui donne l'évolution de la conductivité C en S/cm en fonction du temps t en heures pour des polymères ayant des longueurs de blocs hydrophiles différentes ; à savoir blocs de 3 unités de répétition (courbe A) ; blocs de 1 unité, polymère statistique (courbe B) ; bloc de 9 unités (courbe C) ; blocs de 5 unités (courbe D) ;

- la figure 3 est un graphique (diagramme d'impédance) qui donne $-I_m(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ pour une membrane en un polymère présentant des blocs hydrophiles à 9 unités de répétition, avant dégradation ;

- les figures 4A et 4B sont des diagrammes d'impédances (NYQUIST) pour des membranes en un polymère présentant des blocs hydrophiles à 9 unités de répétition en fonction du temps de vieillissement ; à
5 savoir : 355 heures (courbe A) ; 543 heures (courbes B) 704 heures (courbe C) ; 1 175 heures (courbe D) ; 2 008 heures (courbe E) et enfin 2 450 heures (courbe F) ;

- la figure 5 est un graphique qui illustre la perte de masse P en % en fonction du temps
10 d'immersion dans l'eau (t) en heures pour un polyimide sulfoné dont la séquence hydrophile comprend 9 unités de répétition.

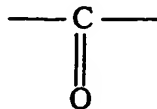
Dans les formules (I_x), (I_y) et (I) citées ci-dessus, C₁ et C₂ peuvent être identiques ou
15 différents et représentent chacun, par exemple, un cycle benzénique éventuellement substitué, par un ou deux substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués
20 par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, par exemple de 2 à 4 cycles, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

Ledit groupe divalent est choisi par
25 exemple parmi :

- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié (par exemple un groupe alkylidène ou alkylène) de 1 à 10 C éventuellement substitué, de préférence sur le même carbone, par un ou
30 plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s), de préférence

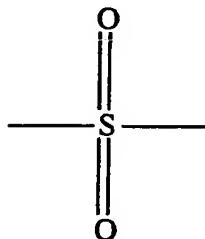
encore ledit groupe divalent est un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle perfluoré, par exemple alkylène perfluoré.

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;

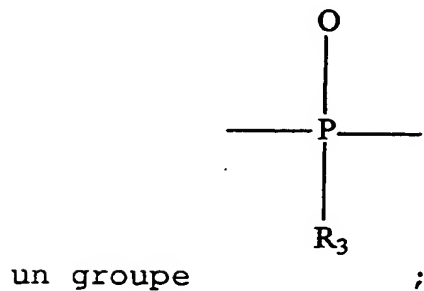
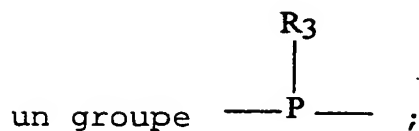
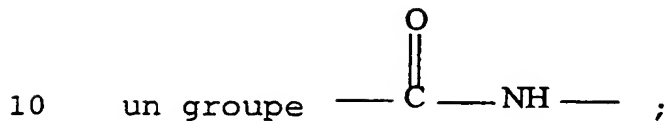


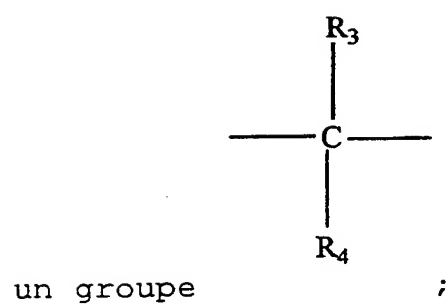
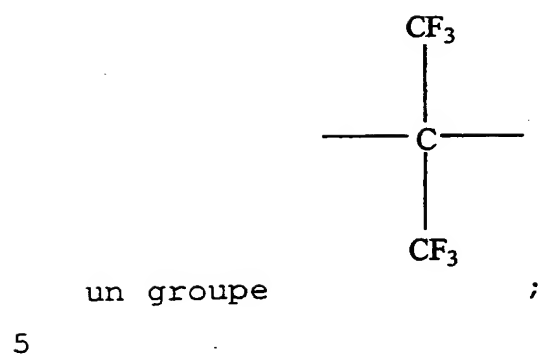
5

- un groupe ;

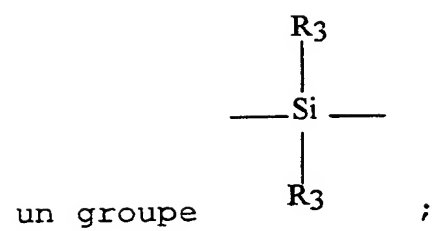


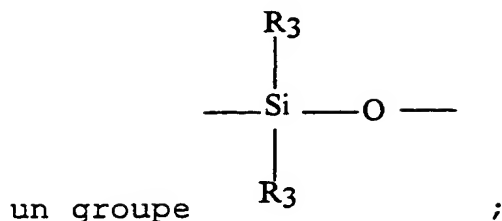
un groupe ;





10





où R_3 et R_4 sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

5 C_1 et C_2 peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, comprenant
 10 par exemple de 2 à 5 cycles benzéniques choisis par exemple parmi le naphthalène, le phénanthrène, le coronène, le pérylène, etc.

C_1 et C_2 peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère
 15 aromatique tel que thiophène, pyrazine, pyridine, furanne, quinoléine, quinoxaline, isobenzofuranne, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles (par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, etc.)
 20 et alcoxy de 1 à 10 C, et les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I).

Parmi les polyimides utilisables dans le cadre de l'invention, on citera ceux dans lesquels C_1 est un cycle benzénique et C_2 un ensemble de deux
 25 cycles benzéniques reliés entre eux par un pont oxygène ; ou C_1 est constitué par des cycles benzéniques, de préférence encore par deux cycles

benzéniques reliés entre eux par un ou des groupe(s) perfluoroalkylène(s) et C₂ est constitué par des cycles benzéniques, de préférence encore par deux cycles benzéniques reliés par un ou des groupe(s) perfluoroalkyle(s) divalent(s) ou perfluoroalkylène(s) ; ou C₁ est un cycle benzénique et C₂ un cycle naphtalénique ; ou C₁ et C₂ sont tous deux des cycles naphtaléniques.

Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun par exemple un cycle benzénique divalent à enchaînement meta, ou para ; éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, méthoxy.... et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10C et les atomes d'halogènes, par exemple de 2 à 5 cycles, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

Ledit groupe divalent est choisi par exemple parmi :

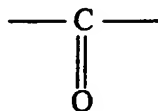
- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié (par exemple un groupe alkylidène ou alkylène) de 1 à 10 C éventuellement substitué, de préférence sur le même carbone par un ou plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s), de préférence encore le dit groupe divalent est un groupe divalent

dérivé d'un groupe alkyle perfluoré, par exemple alkylène perfluoré.

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;

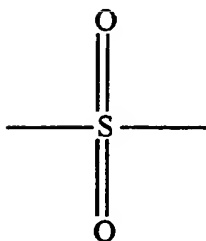
5

- un groupe



;

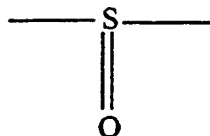
un groupe



;

10

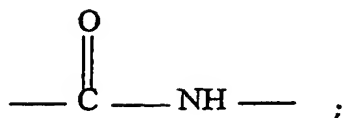
un groupe



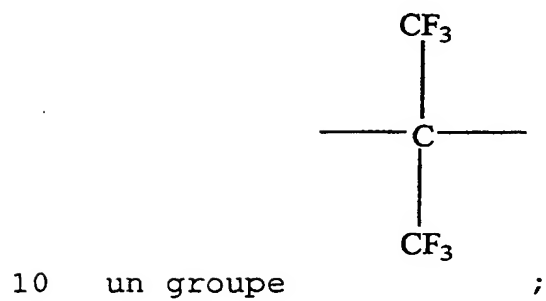
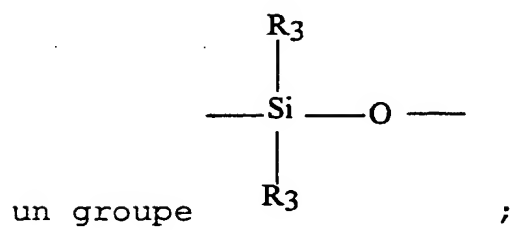
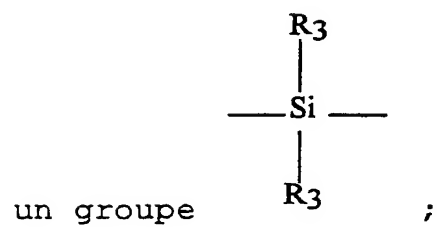
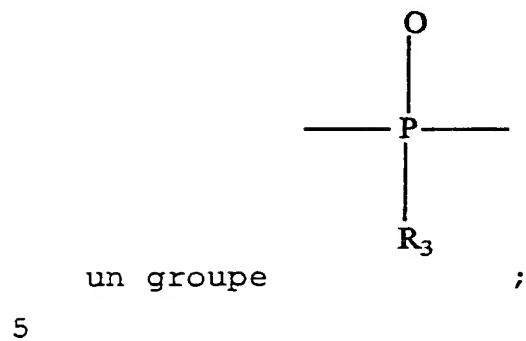
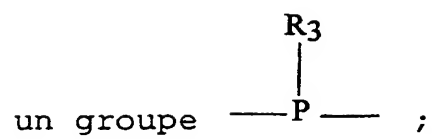
;

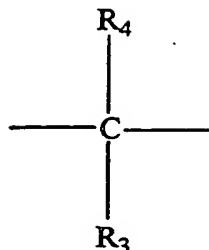
15

un groupe



;





un groupe ;

5 où R_3 et R_4 sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

Ar_1 et Ar_2 peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs
10 substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, comprenant par exemple de 2 à 5 cycles benzéniques, choisis par exemple parmi le naphthalène, le phénanthrène, le coronène, le pérylène, etc.

15 Ar_1 et Ar_2 peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé à caractère aromatique par exemple thiophène, pyrazine, pyridine, furanne, quinoléine, quinoxaline, isobenzofuranne, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou
20 plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles, et alcoxy de 1 à 10 C, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, méthoxy, et les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I).

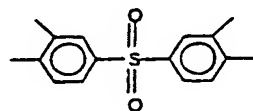
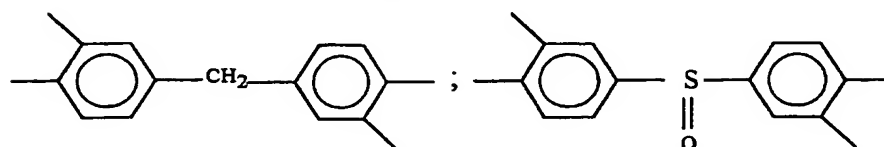
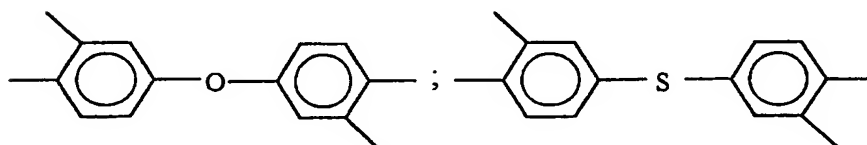
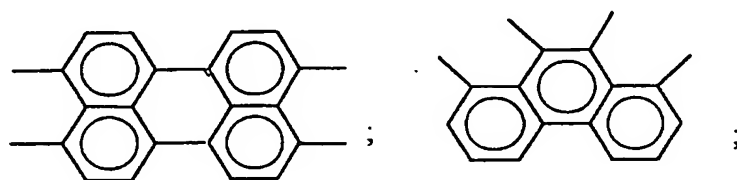
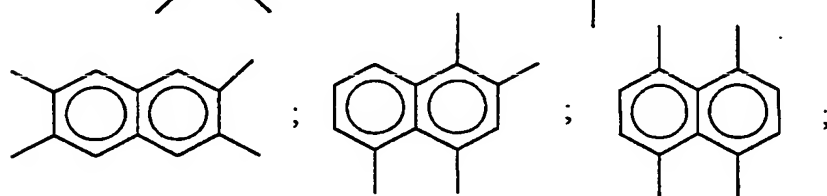
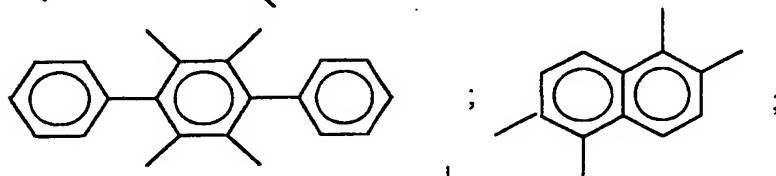
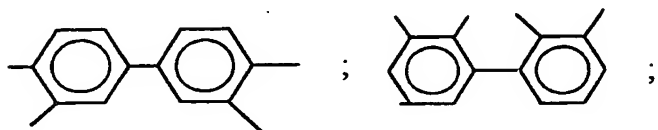
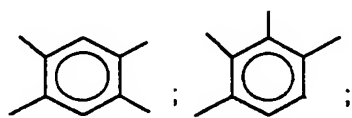
Selon l'invention, au moins un des cycles
25 de Ar_2 , par exemple benzéniques ou polyphényliques ou

autres est substitué en outre par un ou plusieurs groupe(s) acide sulfonique.

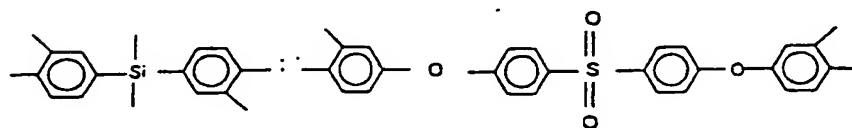
Les polyimides préférés sont ceux dans lesquels Ar₁ est un groupe diphenylméthane et Ar₂ est
5 un groupe biphényl-disulfonique ; ou Ar₁ est un groupe benzénique, et Ar₂ un groupe biphényl-disulfonique ; ou Ar₁ est un groupe diphenyléther, et Ar₂ est un groupe biphényl-disulfonique.

C₃ est par exemple un cycle benzénique ou
10 naphthalénique éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène.

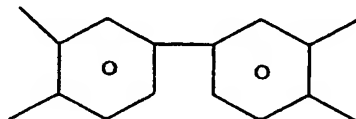
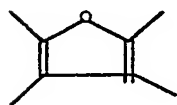
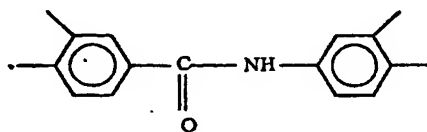
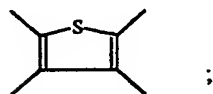
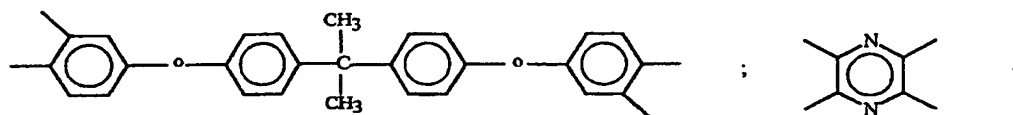
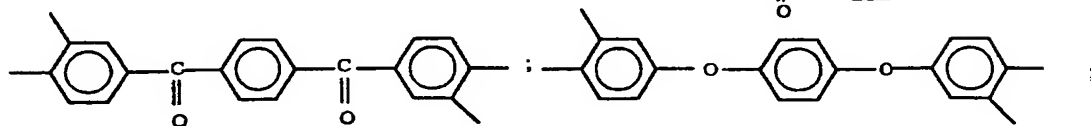
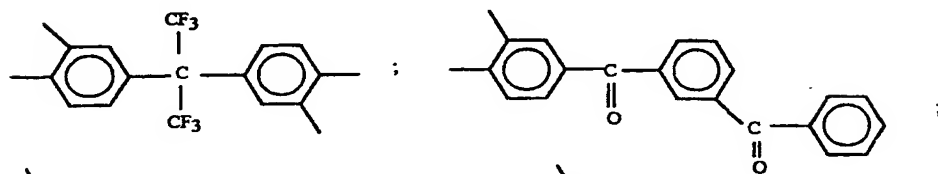
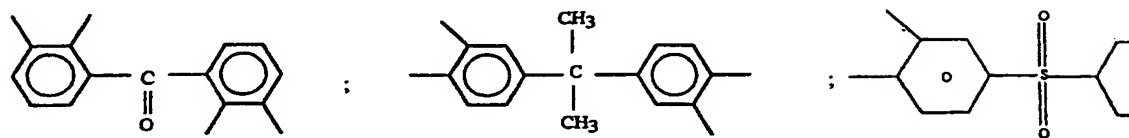
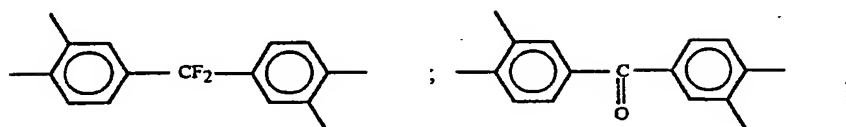
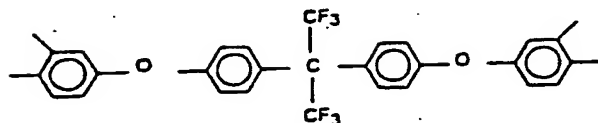
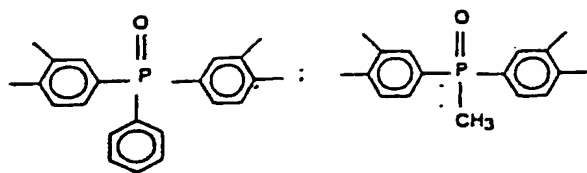
Des exemples des groupes C₁ et C₂ sont les suivants :



5

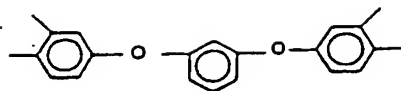


5

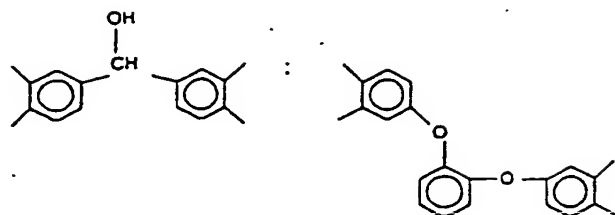


10

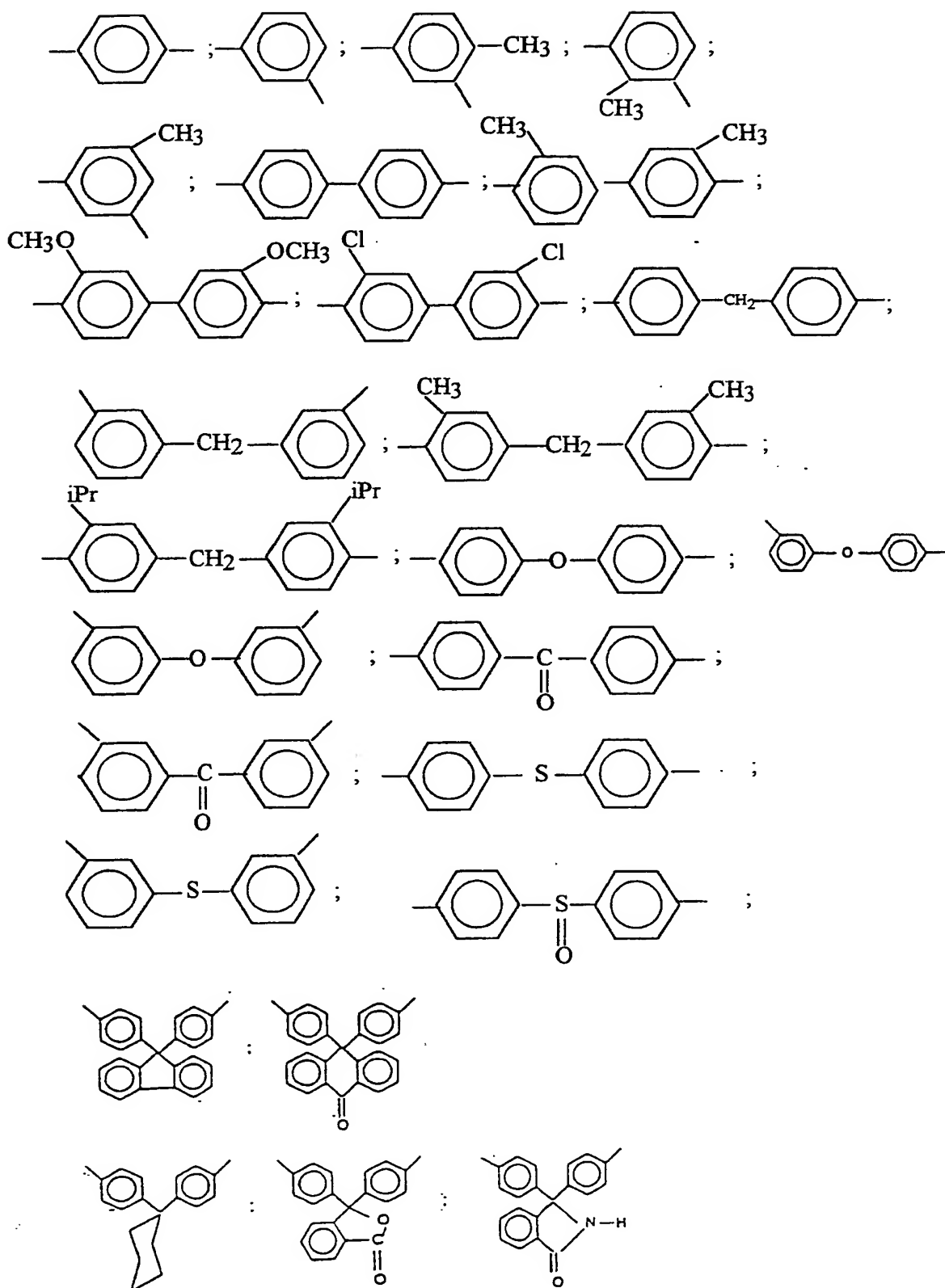
5

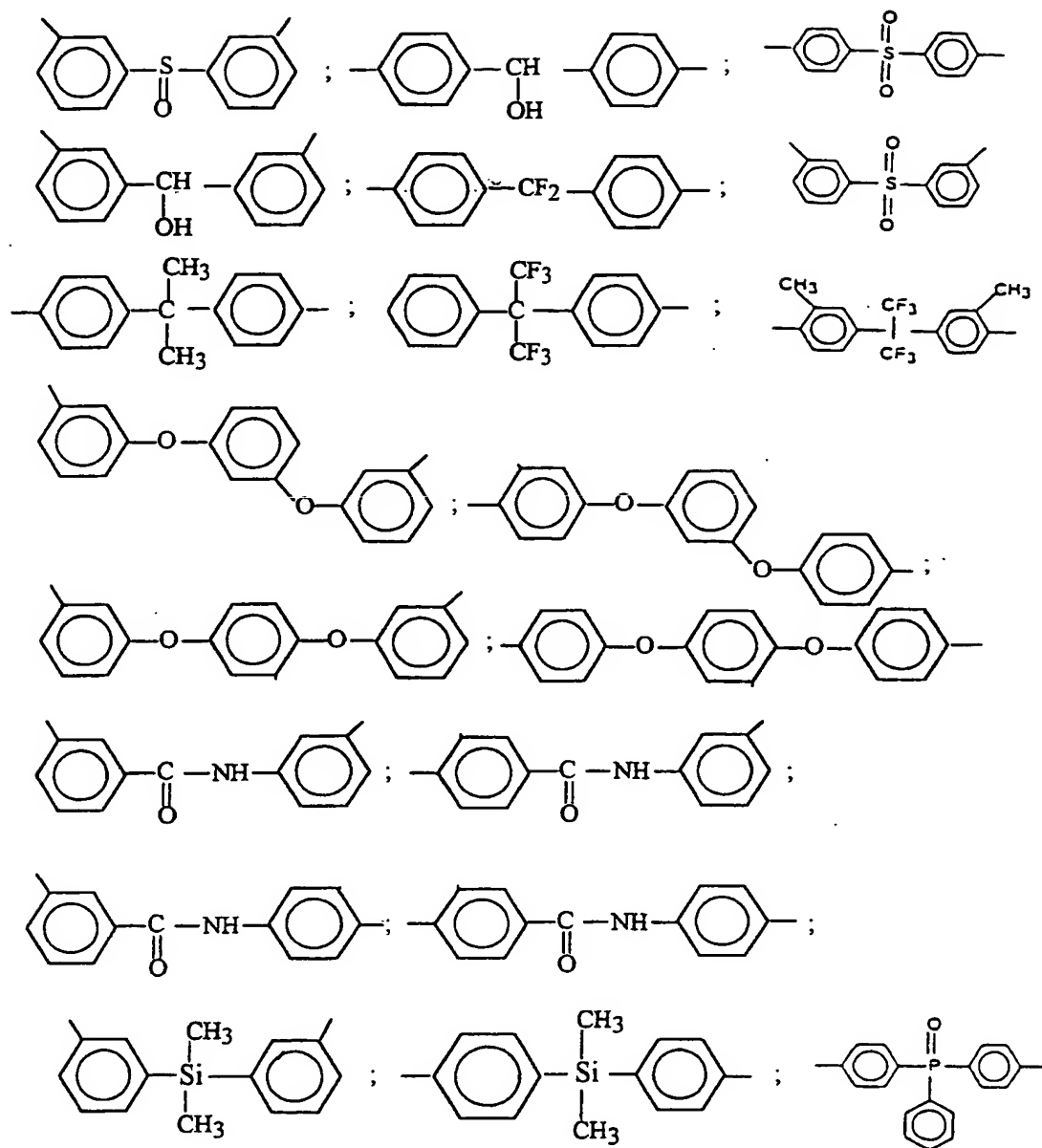


10

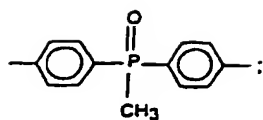


Des exemples des groupes Ar₁ sont les suivants :

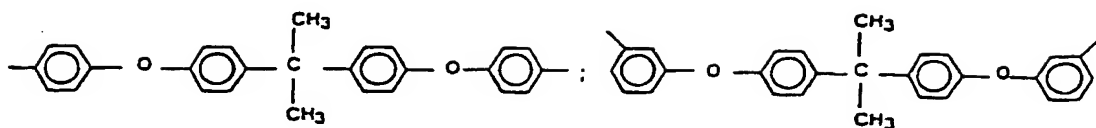




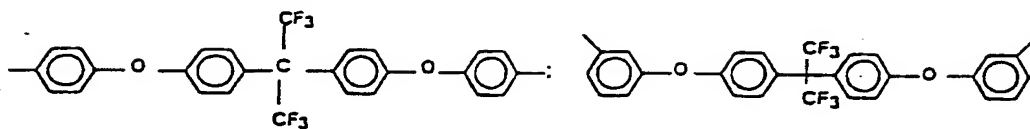
5



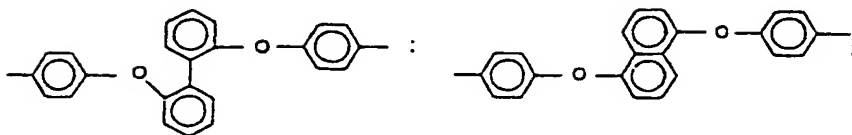
10



15

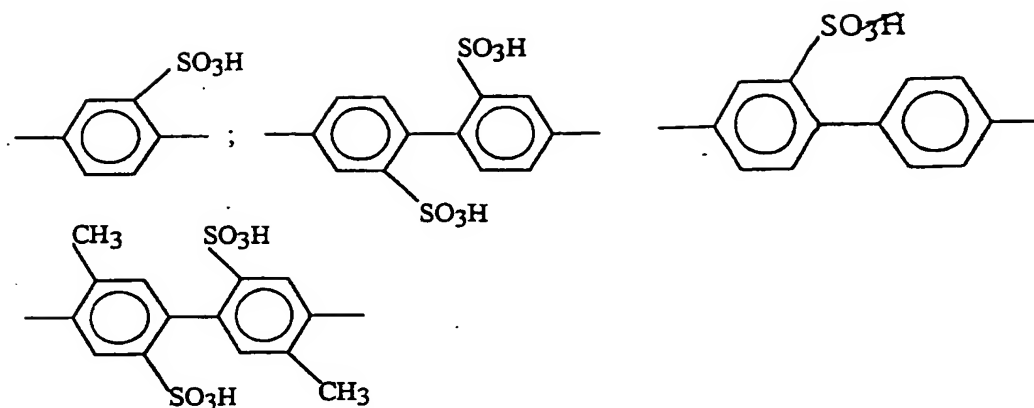


20



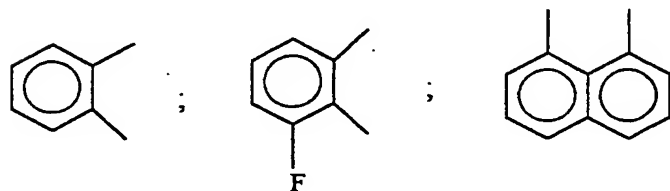
Des exemples des groupes Ar₂ sont les suivants :

25



Parmi les groupes Ar_2 , on peut également citer l'un quelconque des groupes Ar_1 cités ci-dessus portant en outre un ou plusieurs groupe(s) SO_3H sur son
 5 ou ses cycle(s) et/ou hétérocycle(s).

Des exemples des groupes C_3 sont les suivants :



10

Les polyimides sulfonés selon l'invention peuvent être obtenus par tous les procédés connus de l'homme du métier pour la préparation des polyimides en
 15 général.

Des exemples des procédés connus de préparation des polyimides sont notamment les suivants :

- réaction d'un dianhydride et d'une
 20 diamine ;

- réaction d'un diacide diester et d'une diamine.

Il est bien évident que les polyimides selon l'invention peuvent être préparés par des
5 procédés qui dérivent des procédés cités ci-dessus ou par d'autres procédés pouvant être mis en oeuvre pour la synthèse des polyimides.

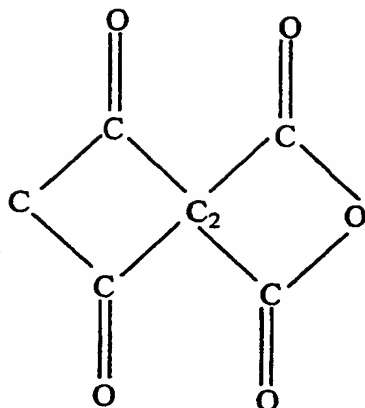
Les adaptations et optimisations nécessaires des procédés connus et décrits dans la
10 littérature peuvent être aisément réalisés par l'homme du métier.

On utilisera de préférence pour préparer les polyimides selon l'invention, la condensation des dianhydrides sur les diamines par une synthèse en deux
15 étapes.

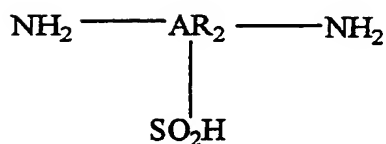
Un tel procédé est couramment mis en oeuvre sur le plan industriel et ne nécessite que de légères adaptations pour permettre la préparation des polyimides selon l'invention.

20 La synthèse d'un polyimide sulfoné selon l'invention répond généralement au schéma suivant en deux étapes, généralement réalisées dans le même réacteur.

Dans une première étape, on effectue la
25 synthèse du bloc hydrophile du polyimide sulfoné selon l'invention par polycondensation d'un dianhydride (II) avec une diamine sulfonée (III).



(II)



(III)

Ces produits de départ sont des produits facilement disponibles et de faible coût. De ce fait, les polymères préparés, et les membranes obtenues à partir de ces polymères présentent un coût relativement faible.

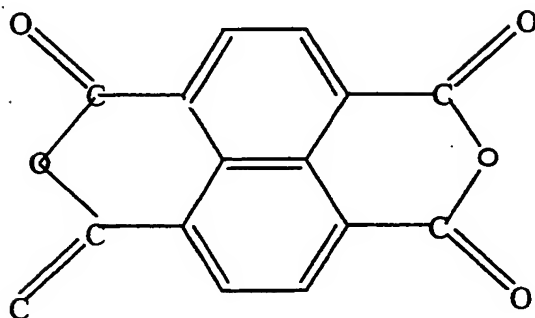
Parmi les dianhydrides de formule générale (II) où C₂ a la signification déjà donnée ci-dessus, on peut citer, à titre d'exemple : les dianhydrides des acides aromatiques tétracarboxyliques suivants :

l'acide benzène tétracarboxylique-1,2,3,4, l'acide benzène tétracarboxylique-1,2,4,5, l'acide biphényle-1,1'tétracarboxylique-2,3,5',6' l'acide biphényle-1,1' tétracarboxylique-3,3',4,4', l'acide biphényle-1,1' tétracarboxylique-2,2',3,3', l'acide

terphényle-1,1',1" tétracarboxylique-2',3',5',6',
 l'acide naphthalène tétracarboxylique-1,2,5,6, l'acide
 naphthalène tétracarboxylique-2,3,6,7, l'acide
 naphthalène tétracarboxylique-1,2,4,5, l'acide
 5 naphthalène tétracarboxylique-1,4,5,8 (DNPA), l'acide
 pérylène tétracarboxylique-3,4,9,10, l'acide
 phénanthrène tétracarboxylique-1,8,9,10, l'acide
 oxybis-(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4' (OPDA),
 l'acide thiobis-(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 10 l'acide sulfonylbis(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 l'acide méthylènebis(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 l'acide difluorométhylène-bis(benzène
 dicarboxylique-1,2)-4,4', l'acide carbonylbis(benzène
 dicarboxylique-1,2)-3,3', l'acide carbonylbis (benzène
 15 dicarboxylique-1,2)-4,4', l'acide méthyl-1
 éthylidène-1,1-bis (benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 l'acide trifluorométhyl-1 trifluoro-2,2,2
 éthylidène-1,1-bis (benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 l'acide phénylène-1,3-bis(carbonylbenzène
 20 dicarboxylique-1,2)-4,4', l'acide phénylène-1,4-bis
 (carbonylbenzène dicarboxylique-1,2)-4,4', l'acide
 phénylène-1,3-bis (oxybenzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 l'acide phénylène-1,4-bis (oxybenzène
 dicarboxylique-1,2)-4,4', l'acide méthyl-1
 25 éthylidène-1,1-bis (phénylène-1,4-oxy)-bis (benzène
 dicarbo xylique-1,2)-4,4', l'acide pyrazine
 tétracarboxylique-2,3,5,6, l'acide thiophène
 tétracarboxylique-2,3,4,5 et le tétracarboxy-3,3',4,4'
 benzanilide.

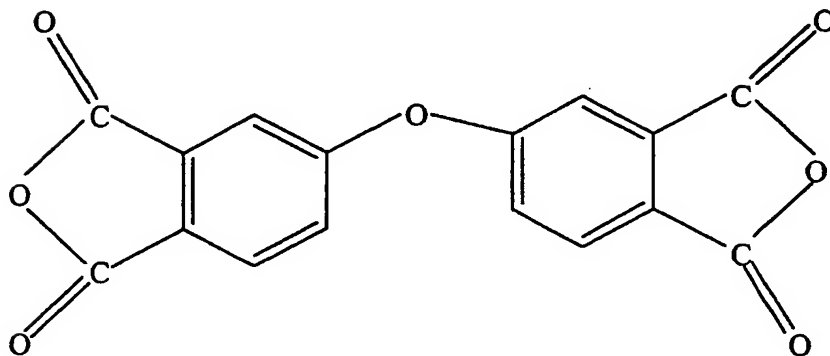
30 Des dianhydrides de formule (II) préférées
 sont les suivants.

La DNTA : dianhydride 1,4,5,8-naphthalène
tétracarboxylique :



5

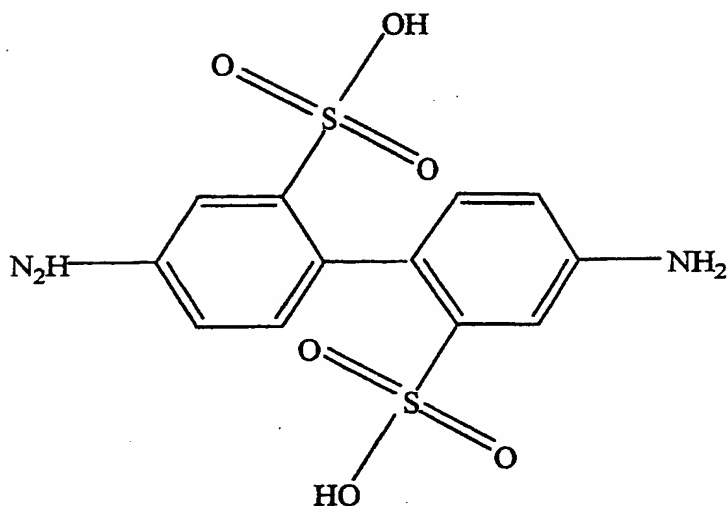
La ODPA : dianhydride oxy-diphthalique :



Parmi les diamines sulfonées de formule
générale (III), où Ar_2 a la signification déjà donnée
ci-dessus, on peut citer, à titre d'exemple : l'acide
1,4 diaminobenzène-3 sulfonique, l'acide 4,4'-diamino
1,1'-biphényl-di-2,2'-sulfonique ou toute diamine
hydrophobe mentionnée plus loin dont le groupe Ar_1 est
sulfoné.

15

Une diamine sulfonée particulièrement préférée est la BDSA.



5

La polymérisation a lieu a une température de 50°C à 200°C, de préférence à 180°C pendant une durée de 2 à 48, de préférence de 14 heures.

Plus précisément, dans cette première
10 étape, on commence par dissoudre la diamine sulfonée dans un solvant approprié.

Le solvant peut être tout solvant adéquat connu de l'homme du métier, comme convenant à la réaction de polycondensation d'un dianhydride et d'une
15 diamine.

Dans un mode de réalisation préféré, le solvant est un solvant aprotique polaire, choisi par exemple parmi le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, seuls ou en
20 mélange avec, par exemple, des solvants aromatiques,

tels que le xylène ou des solvants du type éther de glycol.

Le solvant peut aussi être un solvant de type phénolique, c'est-à-dire qu'il est choisi, par exemple, parmi le phénol, les phénols substitués par un ou plusieurs halogènes (Cl, I, Br, F), les crésols (o-, m-, et p-crésol), les crésols substitués par un halogène (Cl, I, Br, F) et les mélanges de ceux-ci.

Des solvants préférés seront constitués par le m-crésol et un mélange de para-chloro-phénol ou de méta-chloro-phénol et de phénol, par exemple, dans les proportions de 20 % de phénol et de 80 % de para ou métachlorophénol.

En outre, il est nécessaire, dans ce qui peut être considéré comme une étape préalable à la synthèse de transformer les fonctions acides sulfoniques de la diamine sulfonée, telle que la BDSA en sel de trialkylammonium, par exemple, en sel de triéthyl ammonium.

En effet, la diamine sulfonée n'est pas soluble dans le solvant de synthèse décrit-dessus et il est donc nécessaire d'ajouter au mélange réactionnel une trialkylamine, par exemple, la triéthylamine, qui va échanger le proton du groupement sulfonique de la diamine sulfonée, par une fonction trialkylammonium et empêcher ainsi la formation d'un polysel insoluble.

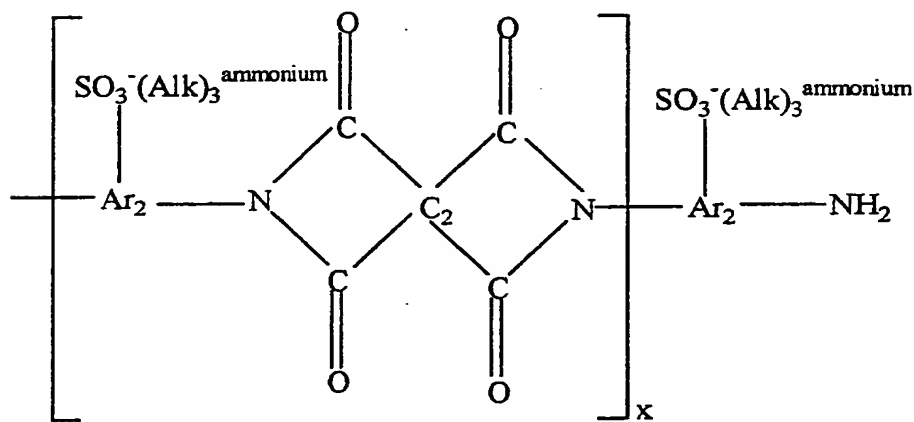
Le mélange des réactifs, y compris la trialkylamine, est effectué généralement sous agitation jusqu'à complète dissolution de la diamine sulfonée, et obtention d'une solution homogène et visqueuse. A cette solution, on ajoute alors la dianhydride (par la NTDA),

ainsi qu'un catalyseur : ce catalyseur est choisi généralement parmi l'acide benzoïque, etc..

On effectue alors un premier chauffage à une température de 50 à 150°C, par exemple, de 120°C pendant une durée de 2 à 24 heures, par exemple, de 12 heures, généralement sous agitation mécanique. Puis, on réalise la polymérisation, proprement dite, dans les conditions décrites plus haut.

Il est important que l'eau formée par la réaction soit éliminée au fur et à mesure, hors de l'enceinte réactionnelle, par exemple, par distillation.

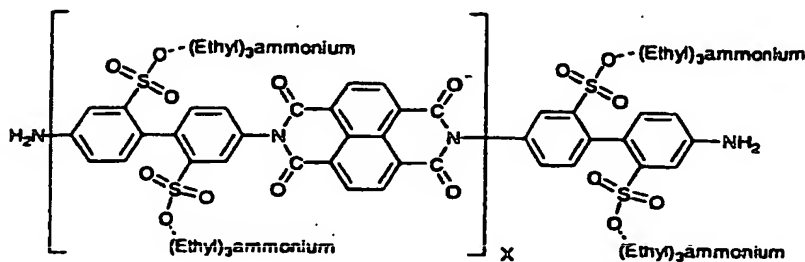
A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est ramené à la température ambiante. Le composé obtenu à la fin de la première étape répond à la formule suivante :



Ainsi, dans le cas de la réaction de BDSA et de NTDa, en présence de triéthylamine, on obtient à la fin de la première étape, le composé suivant :

5

10



Afin de contrôler la longueur de la séquence ou bloc ionique ou hydrophile, il faut, au cours de cette première étape, ajouter un excès de diamine sulfonée.

Le rapport molaire R_1 des quantités de monomères, lors de cette première étape, est défini par :

$$R_1 = \frac{n \text{ (dianhydride (II))}}{n \text{ (diamine sulfonée (III))}}$$

n étant un nombre de moles et R_1 étant inférieur à 1.

Selon l'invention, pour que la longueur x du bloc hydrophile (qui correspond à n (diamine sulfonée)), ait la valeur spécifique selon l'invention R_1 doit généralement aller de 0,33 à 0,94.

Dans une deuxième étape, on effectue la synthèse du bloc hydrophobe, c'est-à-dire que l'on

ajoute au mélange réactionnel obtenu à l'issue de la première étape, un certain nombre de moles de diamine hydrophobes (III'). Le nombre de moles de diamine hydrophobe introduit est gouverné par le rapport molaire R_2 défini par :

$$R_2 = \frac{n(\text{diamine sulfonée (III)})}{n(\text{diamine hydrophobe (III)})}$$

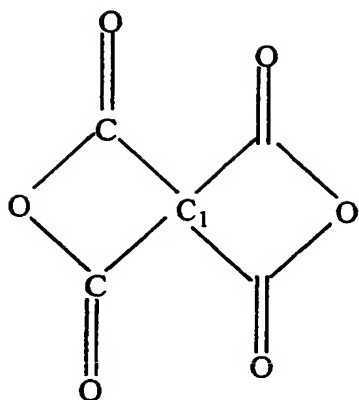
$n(\text{diamine sulfonée (III)})$ est le nombre de moles de diamine sulfonée (III) introduits lors de la première étape.

Ce rapport définit la capacité d'échanges ioniques (CEI en méq./g) finale du polymère. Afin que la valeur de y soit dans la plage spécifique selon l'invention, le rapport R_2 doit généralement être de 0,25 à 4, de préférence de 0,42 à 1.

Pour compléter la stoechiométrie molaire nécessaire à une réaction totale avec la diamine hydrophobe (III') et avec l'oligomère sulfoné (IV) terminé par des fonctions amines, il y a lieu d'ajouter un nombre de moles n_{stoechio} de dianhydride (II') selon la solution :

$$n_{\text{stoechio}}(\text{dianhydride (II')}) = n(\text{diamine sulfonée (III)}) + n(\text{diamine hydrophobe (III')}) - n(\text{dianhydride (II)})$$

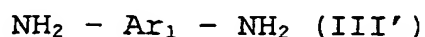
Les dianhydrides de formule générale (II') :



5 où C_1 a la signification déjà donnée ci-dessus, peuvent être choisis parmi les mêmes composés cités plus haut, pour les dianhydrides de formule (II).

De préférence, l'anhydride de formule (II')
(ajouté lors de la deuxième étape) est la même que
10 l'anhydride de formule (II).

Parmi les diamines hydrophobes de formule :

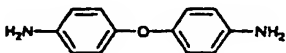
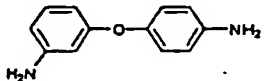
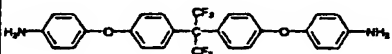
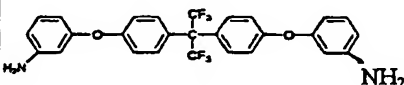
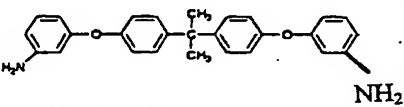
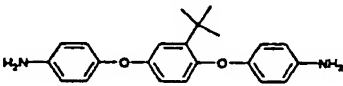
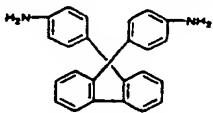


15 où Ar_1 a la signification donnée ci-dessus, on peut citer, par exemple : la benzènediamine-1,3, la benzènediamine-1,4, la méthyl-6 benzènediamine-1,3, la méthyl-2 benzènediamine-1,3, la méthyl-5 benzènediamine-1,3, le diamino-4,4' biphényle-1,1', le
20 diamino-4,4' diméthyl-3,3' biphényle-1,1', le diamino-4,4' diméthoxy-3,3' biphényle-1,1', le diamino-4,4' dichloro-3,3' biphényle-1,1', la

méthylènebis (benzèneamine)-4,4', la méthylènebis
 (benzèneamine)-3,3', la méthylènebis (méthyl-3
 benzèneamine)-4,4', la méthylènebis (isopropyl-3
 benzèneamine)-4,4', l'oxybis (benzèneamine)-4,4',
 5 l'oxybis (benzèneamine)-3,3', la carbonylbis
 (benzèneamine)-4,4', la carbonylis (benzèneamine)-3,3',
 la thiobis (benzèneamine)-4,4', la thiobis
 (benzèneamine)-3,3', la sulfonybis (benzèneamine)-4,4',
 la sulfonylbis (benzèneamine)-3,3',
 10 l'hydroxyméthylènebis (benzèneamine)-4,4',
 l'hydroxyméthylènebis (benzène-amine)-3,3', la
 difluorométhylènebis (benzèneamine)-4,4', la méthyl-1
 éthylidène bis (benzèneamine)-4,4', la
 trifluorométhyl-1 trifluoro-2,2,2 éthylidène bis
 15 (benzèneamine)-4,4', la phénylène-1,3-dioxy bis
 (benzèneamine)-3,3', la phénylène-1,3-dioxy bis
 (benzèneamine)-4,4', la phénylène-1,4-dioxy bis
 (benzèneamine)3,3', la phénylène-1,4-dioxy
 bis (benzèneamine)-4,4', le diamino-3,3' benzanilide, le
 20 diamino-3,4' benzanilide, le diamino-3',4' benzanilide,
 le diamino-4,4' benzanilide, le bis (amino-3 phényle)
 diméthylsilane le bis (amino-4-phényle) diméthylsilane
 et le 9 fluor 9 ylidène bisphénylamine. Il est à noter
 25 de plusieurs des amines citées ci-dessus.

Des exemples préférés des diamines
 hydrophobes préférées sont présentées dans le tableau I
 suivant avec les nomenclatures utilisées et les
 caractéristiques communiquées par les diamines au
 30 polymère final :

Tableau I

Structure de la diamine hydrophobe	Nomenclature utilisée	Caractéristiques
	4,4' ODA	Enchaînement linéaire (para) avec le dianhydride Un seul pont éther pour la flexibilité
	3,4' ODA	Enchaînement méta: augmentation de la flexibilité Un seul pont éther
Mélange 50% de 4,4'ODA et de 50% de 3,4'ODA	50% 3,4'ODA	
	4,4' CF ₃	Enchaînement linéaire (para) avec le dianhydride Plusieurs ponts: diamine flexible
	3,3' CF ₃	Enchaînement méta et plusieurs ponts: importante flexibilité
	3,3' CH ₃	Enchaînement méta et plusieurs ponts: importante flexibilité
	4,4' tButyl	Enchaînement linéaire Groupe tertio-butyl créant un encombrement
	Cardo	Diamine volumineuse favorisant l'éloignement des chaînes

Le dianhydride rajouté réagit préférentiellement avec la diamine hydrophobe pour former des blocs ou séquences hydrophobes d'une longueur définie selon l'invention, les séquences ou
5 blocs hydrophobes réagissent ensuite avec les séquences ioniques réalisées lors de la première étape pour donner le polymère final.

Le catalyseur et le solvant utilisés sont généralement les mêmes que lors de la première étape,
10 l'imidation thermique est généralement réalisée à une température de 50 à 200°C, par exemple de 180°C ou 200°C pendant une durée de 2 à 48 heures, par exemple de 20 ou 24 heures.

Plus précisément, on commence par mélanger
15 les réactifs, puis la température de la solution obtenue est portée à de 15 à 300°C, par exemple à 180°C pendant 5 à 180 min., par exemple pendant 90 minutes. On rajoute alors du solvant et on effectue l'imidation thermique, comme décrit plus haut.

20 En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. La solution peut alors être stockée telle quelle ou versée à une température de 80 à 180°C, par exemple, de 160°C, dans un récipient contenant un mauvais solvant du polymère,
25 tel que le méthanol ou l'acétone, pour précipiter le polymère.

Le polymère est ensuite filtré, lavé plusieurs fois, par exemple au méthanol bouillant, afin d'éliminer les traces de solvants résiduels. Il est
30 enfin séché à une température par exemple de 120°C, de préférence sous vide.

La régénération des fonctions sulfoniques sous forme SO_3H se fait en immergeant le polymère pendant une durée de 1 à 24 heures, par exemple pendant 12 heures à température ambiante dans une solution
5 acide, de préférence d'acide chlorhydrique 0,1 N.

Le polymère final a la structure suivante définie par les formules (I_x), (I_y) et (I) données plus haut.

Pour différencier les polymères étudiés, on
10 peut adopter la nomenclature suivante :

Nomenclature diamine hydrophobe/séquence hydrophile/rapport R_2

soit par exemple :

15

$$\text{pour } R_1 = \frac{n(\text{dianhydride})}{n(\text{diamine sulfonée})} = \frac{4}{5} \text{ et } R_2 = \frac{n(\text{diamine sulfonée})}{n(\text{diamine hydrophobe})} = \frac{30}{70}$$

La nomenclature sera 4,4' ODA 5 30/70, dans le cas où la diamine hydrophobe est la ODA et où la
20 longueur de la séquence hydrophile est de 5 unités de répétition ($x = 5$: ce qui est conforme à l'invention).

Si ce même polymère comprenait une diamine hydrophobe comprenant 50 % de 3,4' ODA et 50 % de 4,4' ODA, on aurait alors la nomenclature suivante 50 % 3,4'
25 ODA 5 30/70.

La présente invention a également pour objet un film ou une membrane, comprenant le polyimide sulfoné décrit ci-dessus.

Les films ou membranes peuvent être
30 préparés de manière classique, par exemple, par coulée,

c'est-à-dire que le polymère selon l'invention est mis en solution dans un solvant adéquat, tel que du crésol ou du phénol, puis coulé sur une surface plane, telle qu'une plaque de verre, puis séché pour former un film
5 d'une épaisseur, par exemple de 5 à 200 μm .

Les films peuvent être utilisés pour préparer des membranes isolant, en particulier, les compartiment anodiques et cathodiques d'une pile à combustible pouvant fonctionner, par exemple, avec les
10 systèmes suivants :

- hydrogène, alcools, tels que méthanol, à l'anode ;
- oxygène, air, à la cathode.

La présente invention a également pour
15 objet un dispositif de pile à combustible comprenant une ou plusieurs membranes comprenant le polyimide sulfoné selon l'invention.

Du fait de ses excellentes propriétés mécaniques, la membrane peut subir sans détériorations
20 les contraintes (serrage, etc.) liées au montage dans un tel dispositif.

La pile à combustible peut par exemple correspondre au schéma déjà donné sur la figure 1.

L'invention va maintenant être décrite en
25 référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Dans les exemples suivants, on prépare, puis on étudie, dans les mêmes conditions (eau, 80°C) la dégradation par hydrolyse des polyimides sulfonés
30 50 % 3,4' ODA 30/70 possédant des longueurs de blocs

hydrophile et hydrophobe plus ou moins longs ; certains étant conformes à l'invention, d'autres non.

Exemple 1

5

Dans cet exemple, on décrit la synthèse des polyimides sulfonés qui sont utilisés pour étudier la dégradation par hydrolyse.

10

1. 1 - Purification des monomères

Pour l'obtention d'un polymère à masse moléculaire élevée, la pureté des monomères et le respect des conditions stoechiométriques sont deux
15 paramètres prépondérants.

a - La diamine sulfonée : acide
2,2'-diamino-4,4'-biphényle disulfonique (BDSA)

20

La BDSA est un produit commercial vendu sous la forme d'une poudre initialement violette et dont le degré de pureté est de 70 - 80 %.

25

Dans un ballon de 1 000 ml, 100 g de BDSA sont introduits dans 500 ml d'eau. Le ballon est alors chauffé pendant 4 heures au reflux. Après refroidissement, le solide mauve en suspension est filtré, rincé trois fois à l'eau, puis trois fois au méthanol et séché sous vide à 80°C pendant 12 heures. On obtient un solide blanc légèrement mauve. Le
30 rendement obtenu est proche de 80 %. L'analyse

thermogravimétrique révèle la présence de 0,6 % d'eau résiduelle.

b - Le dianhydride : dianhydride de l'acide
5 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (DNTA)

La pureté du dianhydride naphthalénique DNTA est suffisante pour la synthèse du polymère. Ce produit doit toutefois être séché quelques heures à
10 l'étuve à 140°C.

c - La diamine hydrophobe : ODA

L'ODA utilisé est un produit commercial
15 sous forme de poudre dont le degré de pureté initial est de 98 %.

Dans un sublimateur, 200 g d'ODA sont introduits. Le ballon est chauffé à 200°C - 250°C sous vide. L'ODA sublime et se condense sur une paroi
20 froide. On casse le vide et on récupère l'ODA purifié et cristallisé sur la paroi froide.

1. 2 - Synthèse du polyimide naphthalénique
3,4' ODA 5 30/70 (longueur du bloc hydrophobe :
25 5 unités de répétition)

Première étape

	BDSA	NTDA	Acide benzoïque	Triéthylamine
Formule brute	$C_{12}S_2O_6N_2H_{12}$	$C_{14}O_6H_4$	$C_7O_2H_6$	C_6NH_{15}
Masse molaire	344,36	268,18	122,12	101,19
Masse (g)	3	1 869	1,19	2,11

Lors d'une première étape, dans un ballon
 5 tricol de 250 ml, muni d'une agitation mécanique et
 balayé par un léger courant d'argon (1 bulle/seconde),
 on introduit 3 g de BDSA (soit $8\,712,10^{-3}$ mol de BDSA
 contenant 0,6 % d'eau) et 18 g de mélange
 phénol/3-chlorophénol sous agitation lente. Le phénol
 10 est préalablement chauffé dans une étuve, car il n'est
 pas liquide à température ambiante. Un léger excès de
 triéthylamine (20 % par rapport aux fonctions
 sulfoniques) soit 2,11 g est alors introduit. Le
 mélange phénol/3-chlorophénol et la triéthylamine
 15 permettent la mise en solution de la BDSA. La
 triéthylamine va notamment échanger le proton H^+ du
 groupement sulfonique de la BDSA par la fonction
 triéthylamonium $(C_2H_5)_3N^+-H$, empêchant ainsi la
 formation d'un polysel insoluble. La solution devient
 20 alors homogène et visqueuse. 1 869 g de NTDA (soit
 $6\,969,10^{-3}$ ml) sont alors ajouté, ainsi que 1,19 g
 d'acide benzoïque (catalyseur). Après un palier de
 2 heures à $120^\circ C$ sous agitation mécanique, la
 température est portée à $180^\circ C$ pendant 21 heures. L'eau
 25 générée par la réaction est éliminée au fur et à mesure
 par distillation hors du ballon. Au cours de la

réaction, une augmentation de la viscosité est observée. L'agitation est alors coupée et on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante.

5

Deuxième étape

	ODA	NTDA	Acide benzoïque
Formule brute	$C_{12}ON_2H_{12}$	$C_{14}O_6H_4$	$C_7O_2H_6$
Masse molaire	200,24	268,18	122,12
Masse (g)	4,07	5,919	3,77

Dans une seconde étape, 4,07 g de 3,4' ODA (soit $20\,328,10^{-3}$ mol), 5 919 g de NTDA (soit $22\,071,10^{-3}$ mol) et 3,77 g d'acide benzoïque sont ajoutés dans 41 g de chlorophénol pour obtenir une solution de 20 % en masse. La température est portée à 180°C pendant 90 minutes. Au bout d'une heure, le milieu est très visqueux et 50 g de chlorophénol sont ajoutés (solution finale aux alentours de 12 % en masse). La température est alors portée à 200°C pendant 24 heures.

En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et la solution obtenue est tellement visqueuse qu'elle fige et ne coule plus. La solution peut alors être stockée telle quelle dans un flacon ou versée à 160°C dans un récipient contenant du méthanol (mauvais solvant) pour précipiter le polymère. Le polymère est ensuite filtré, lavé plusieurs fois au méthanol bouillant, afin d'éliminer les traces de solvants résiduels. Il est enfin séché à 120°C sous vide pendant une nuit.

La régénération des fonctions sulfoniques sous forme SO_3H se fait en immergeant le polymère 12 heures à température ambiante dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N.

5

1. 3 - Synthèse du polyimide naphtalénique 3,4' ODA 1 30/70 (statistique ; longueur du bloc hydrophile : 1 unité de répétition)

10

On répète la synthèse décrite en 1.2, sauf que les proportions de réactifs sont adaptés en conséquence.

1. 4 - Synthèse du polyimide naphtalénique 3,4' ODA 3 30/70 (longueur du bloc hydrophile : 3 unités de répétition)

15

On répète la synthèse décrite en 1.2, sauf que les proportions des réactifs sont adaptés en conséquence.

20

1. 5 - Synthèse du polyimide naphtalénique 3,4' ODA 9 30/70 (longueur du bloc hydrophile : 9 unités répétition)

25

On répète la synthèse décrite en 1.2, sauf que les proportions des réactifs sont adaptés en conséquence.

On prépare des membranes à partir de chacun des polymères synthétisés ci-dessus ; de manière connue.

30

Comme la dégradation semble débiter, dès les premières heures d'immersion dans l'eau à 80°C, on suit l'évolution de la conductivité, du gonflement et de la perte de masse au cours de cette période.

5 Chaque fois, plusieurs échantillons de chaque membrane sont étudiés. On étudie également la tenue mécanique en fonction du temps pour les différents membranes.

10 La figure 2 donne l'évolution de la conductivité avec le temps d'immersion dans de l'eau à 80°C pour les divers polymères étudiés ayant des longueurs de bloc hydrophile différentes.

15 Le tableau II montre l'évolution du complément (G(%)) et de la perte de masse (M(%)) lors du vieillissement des membranes (B 35) avec une séquence hydrophile à 1 unité de répétition (B 30) (3/2) avec une séquence hydrophile à 3 unités de répétition et (B 29) (9/8) avec une séquence hydrophile à 9 unités de répétition.

Tableau II

Evolution du gonflement (G (%)) et de la
 perte de masse (M (%)), lors du vieillissement de
 5 membranes 50 % 3,4' ODA 30/70, ayant différentes
longueurs de blocs

	G (%) initial	t=23 heures	t=56 heures	t=79 heures
Statistique	35 36,9	G=43 %, M=3 % G=42,3 %, M=2,4 %		
3/2	39,2 36		G=47,9 %, M=2,7% G=45,2 %, M=2,7 %	G=40,3%, M=7% G=37,2%, M=5,3%
9/8	66,2 64,2		G=109,6%, M=0,9% G=110%, M=2,2%	G=97,2%, M=3% G=97%, M=3,3%

Pour tous les échantillons étudiés, on
 10 observe une augmentation de la conductivité et du
 gonflement en eau, lors des premières heures du
 vieillissement. Lorsque la perte de masse augmente, la
 conductivité et le gonflement commencent à diminuer.
 Ces observations vont dans le sens d'une dégradation
 15 par hydrolyse (formation de diacide (augmentation du
 gonflement et de la conductivité)), suivie d'une
 élimination.

En terme de tenue mécanique en fonction du
 temps, les membranes statiques sont très fragiles et
 20 montrent des fissurations multiples, après seulement
 23 heures, les membranes 3/2, après 100 heures, les
 membranes 5/4 (conformes à l'invention), après 1 000

heures et les membranes 9/8 (conformes à l'invention), au bout d'un temps supérieur à 2 500 heures.

Il a été ainsi démontré que des polyimides sulfonés formés de longs blocs (avec $x \geq 5$, selon l'invention) ont une meilleure stabilité mécanique dans le temps, en terme de non fissuration.

Exemple 3

Dans cet exemple, on s'intéresse, plus particulièrement, à l'évolution, au cours du vieillissement, des propriétés du polymère présentant des blocs hydrophiles à 9 unités de répétition (conforme à l'invention).

15

3. 1 - Evolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement

Les propriétés mécaniques, à savoir : dureté H (en GPa), en fonction de la profondeur d'indentation (nm) ; module d'élasticité E (en GPa), en fonction de la profondeur d'indentation (nm) ; et la profondeur indentée (nm), en fonction de la force de pénétration appliquée (mN) ont été mesurées initialement et après 2 400 heures de vieillissement, dans l'eau à 80°C.

Les mesures sont très irrégulières par ce que cette membrane a une structure particulièrement poreuse. Toutefois, il ne semble pas qu'il y ait eu une réelle modification des propriétés mécaniques,

confirmant l'excellente résistance à l'hydrolyse de cette membrane, conforme à l'invention.

3. 2 - Evolution de la conductivité

5

La conductivité est parfaitement stabilisée après 100 heures de vieillissement jusqu'à environ 500 heures. Après, la conductivité chute à nouveau régulièrement. On notera l'apparition d'un demi-cercle sur les diagrammes d'impédance au court du vieillissement (figures 4A et 4B).

le diagramme d'impédance de la membrane avant dégradation est représenté sur la figure 3.

On constate, sur les figures 4A et 4B, que les demi-cercles obtenus pour les diagrammes d'impédance (NYQUIST), en fonction du temps de vieillissement, sont légèrement décentrés. Leur rayon augmente en fonction de la durée de vieillissement.

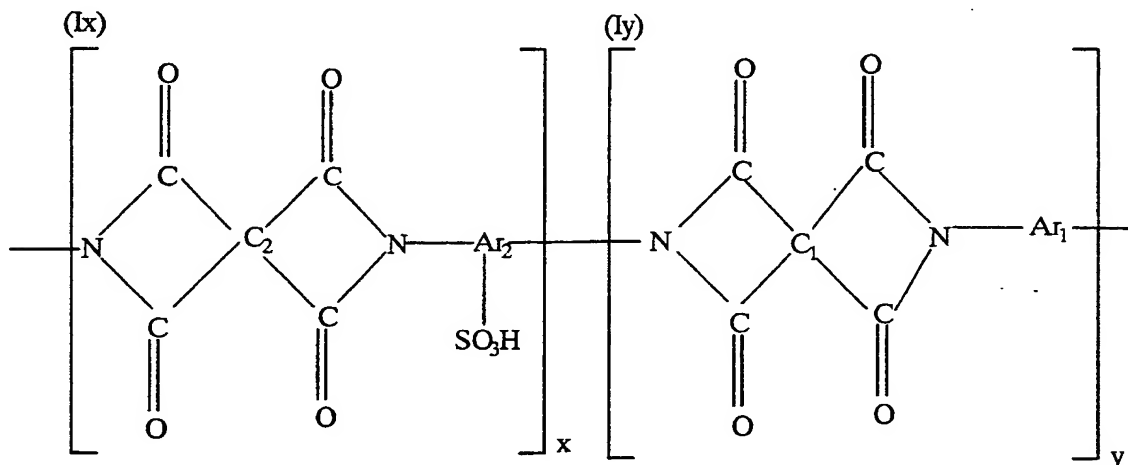
20

3. 3 - Perte de masse

La perte de masse est d'environ 12 % (fig. 5), après 2 000 heures d'immersion dans l'eau à 80°C, pour le polymère à longues séquences (9 hydrophiles). On rappelle que, dans les mêmes conditions, la perte de masse d'un polyimide à séquence hydrophile 5 est d'environ 30 %.

REVENDICATIONS

1. Polyimide sulfoné séquencé formé par les
blocs ou séquences représentés par les formules (I_x) et
5 (I_y) suivantes :



dans lesquelles :

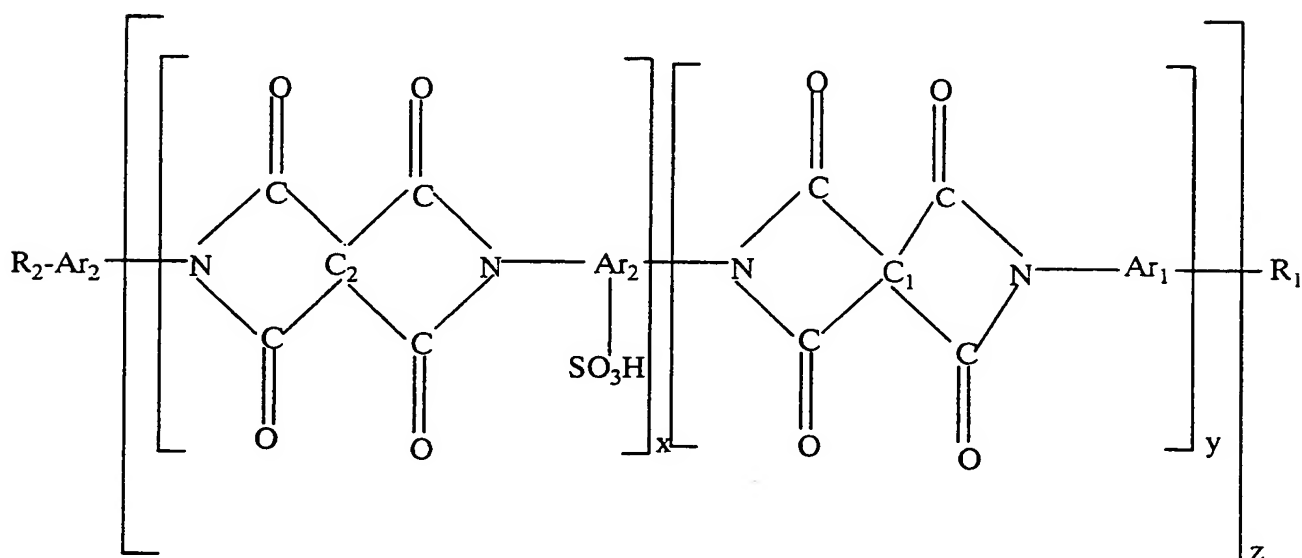
- x est un nombre réel de 5 à 10 ; et
- y est un nombre réel supérieur ou égal à x ;
- 10 - et les groupes C₁ et C₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,
- 15 éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; C₁ et C₂ formant chacun, avec les groupes imides voisins, des cycles à 5 ou 6 atomes,
- les groupes Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou
- 20 différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné,

éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisi parmi S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de Ar_2 étant, en outre, substitué par au moins un groupe acide sulfonique.

2. Polyimide sulfoné selon la revendication 1, dans lequel la valeur de y est de 5 à 40.

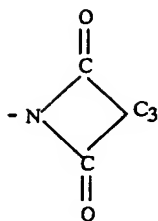
10 3. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la valeur de x est de 5 à 9 et la valeur de y est de 5 à 10.

4. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, répondant à la formule générale suivante (I) :



dans laquelle C_1 , C_2 , Ar_1 et Ar_2 , x et y ont la signification déjà donnée ci-dessus et où chacun des

groupes R_1 et R_2 représente NH_2 , ou un groupe de formule :



5

où C_3 est un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O, C_3 formant avec le groupe imide voisin un cycle à 5 ou 6 atomes.

5. Polyimide sulfoné selon la revendication 4, dans lequel dans la formule (I), z représente un nombre de 1 à 10.

6. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dont le poids moléculaire équivalent défini par le poids de polymère en gramme par équivalent acide sulfonique est de 400 à 2 500.

7. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dont le poids moléculaire est de 10 000 à 100 000.

8. Polyimide sulfoné selon la revendication 1 ou la revendication 4, dans lequel dans les formules (I_x), (I_y) et (I), C_1 et C_2 peuvent être identiques ou différents et représentent chacun, un cycle benzénique éventuellement substitué, par un ou deux substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10

C et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, 5 reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

- C_1 et C_2 peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs 10 substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène,

- C_1 et C_2 peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère aromatique, cet hétérocycle étant éventuellement 15 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C, et les atomes d'halogènes.

- Ar_1 et Ar_2 peuvent être identiques ou différents et représentent chacun par exemple un cycle 20 benzénique divalent à attachement meta, ou para ; éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués 25 par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène , reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

- Ar_1 et Ar_2 peuvent également chacun 30 représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène,

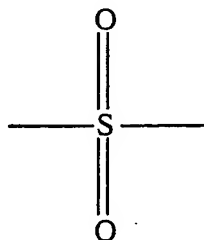
- Ar₁ et Ar₂ peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère aromatique, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C, et les atomes d'halogènes.

9. Polyimide sulfoné selon la revendication 4, dans lequel dans la formule (I) C₃ est un cycle benzénique ou naphthalénique éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène.

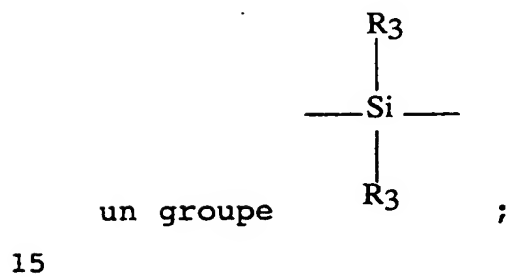
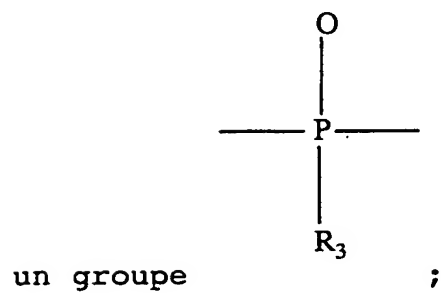
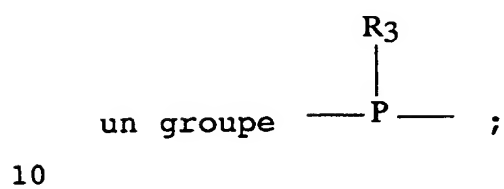
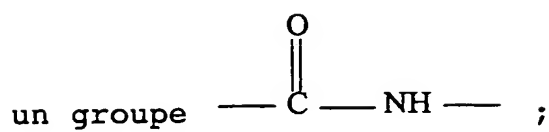
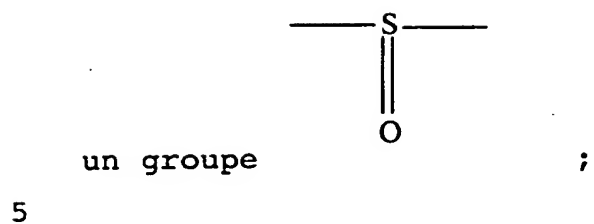
10. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel ledit groupe divalent est choisi parmi :

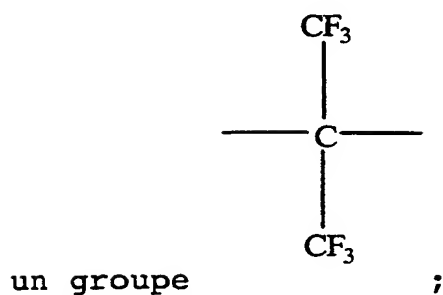
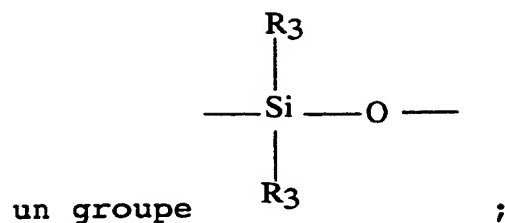
- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 10 C éventuellement substitué, par un ou plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s) :

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;

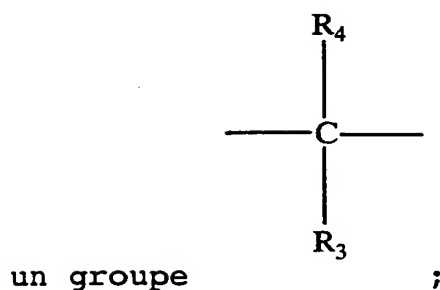


un groupe ;





5



où R_3 et R_4 sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

10 11. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel C_1 est un cycle benzénique et C_2 est un ensemble de deux cycles benzéniques reliés entre eux par un pont oxygène.

15 12. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel C_1 est constitué par des cycles benzéniques reliés par un ou des groupe(s) perfluoroalkylène(s) et C_2 est constitué par des cycles

benzéniques reliés par un ou des groupe(s) perfluoroalkyle(s) divalents ou perfluoroalkylène(s).

13. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel C_1 est un cycle benzénique et C_2 est un cycle naphthalénique.

14. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel C_1 et C_2 sont tous deux des cycles naphthaléniques.

15. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel Ar_1 est un groupe diphenylméthane et Ar_2 est un groupe biphényl-disulfonique.

16. Polyimide sulfoné selon la revendication 8, dans lequel Ar_1 est un groupe benzénique et Ar_2 un groupe biphényl-disulfonique.

17. Procédé selon la revendication 8, dans lequel Ar_1 est un groupe diphenyléther et Ar_2 est un groupe biphényl-disulfonique.

18. Membrane comprenant un polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane selon la revendication 18.

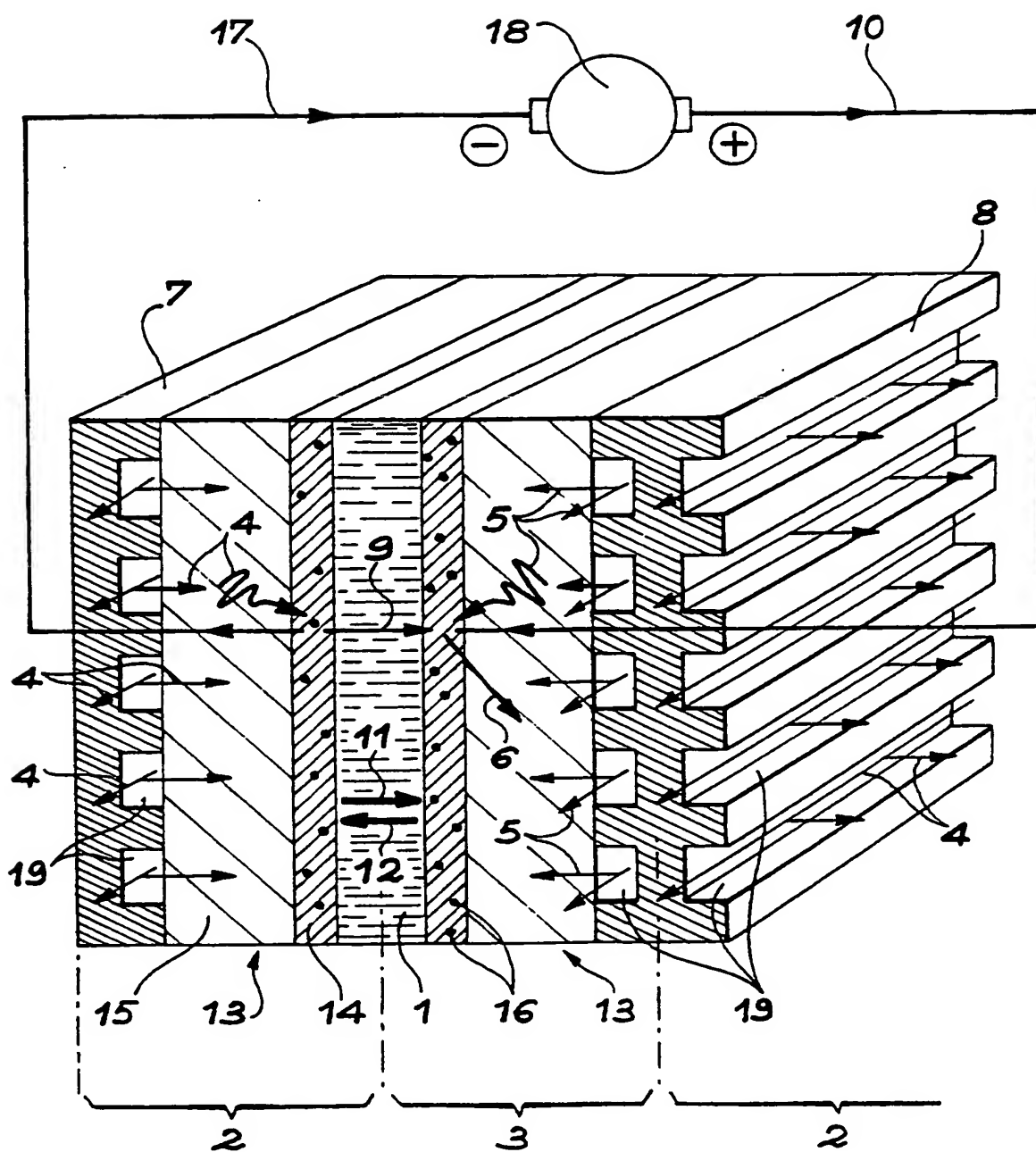
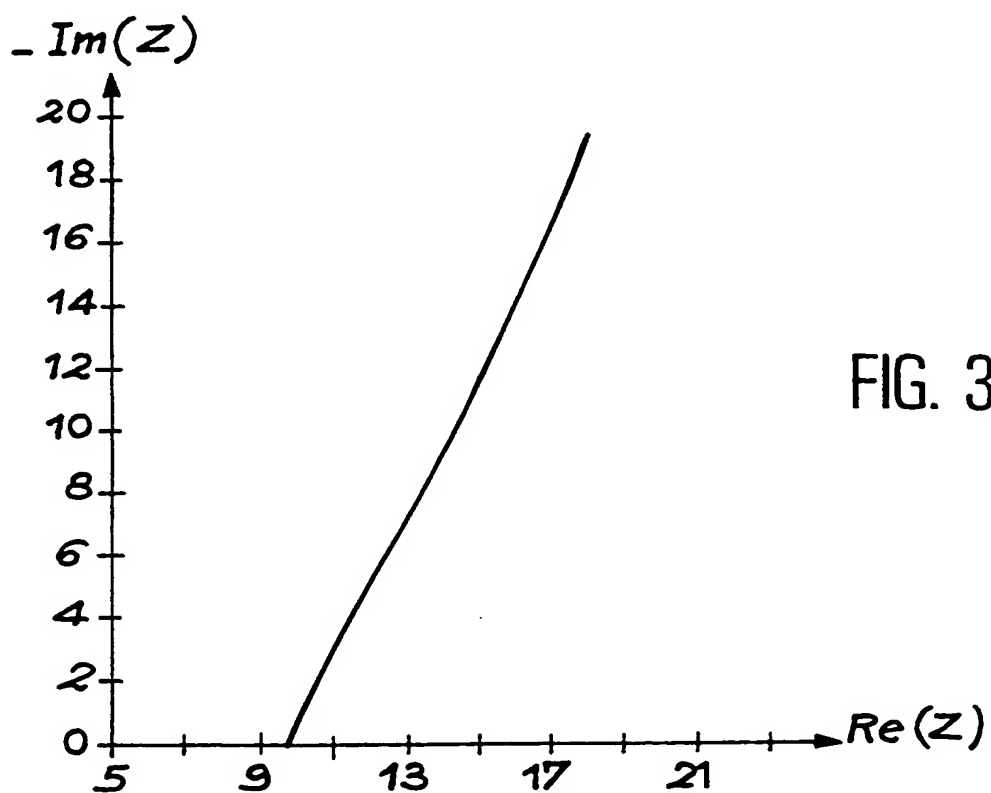
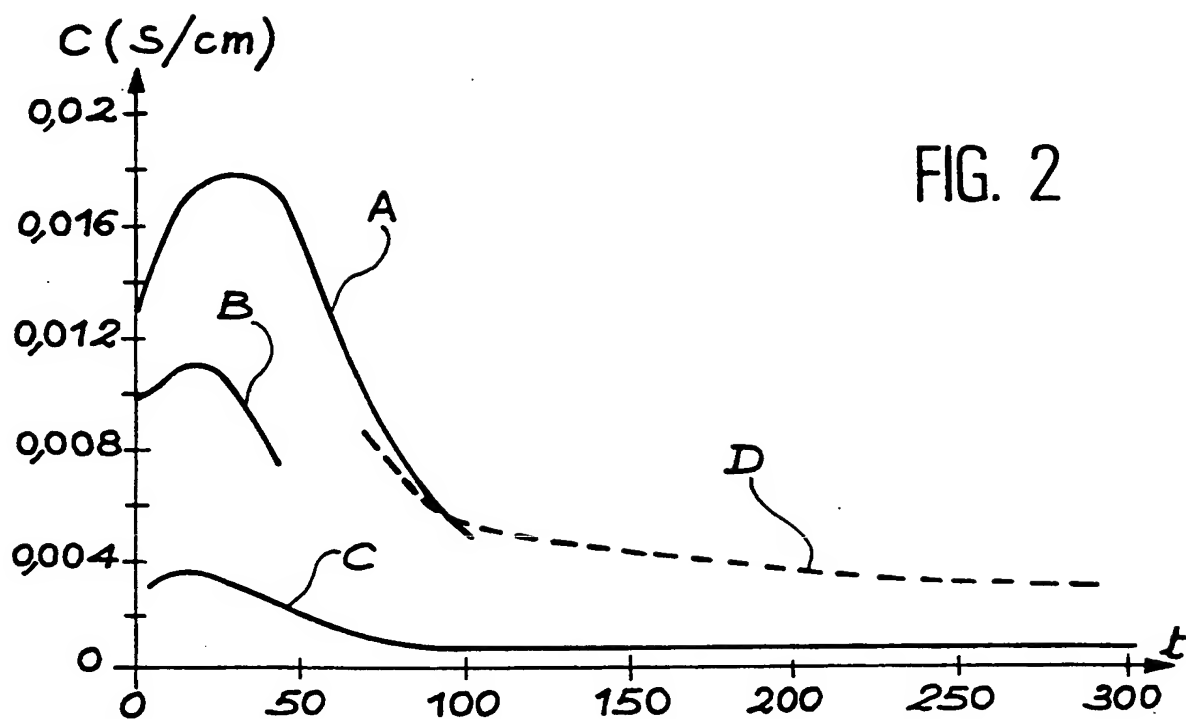
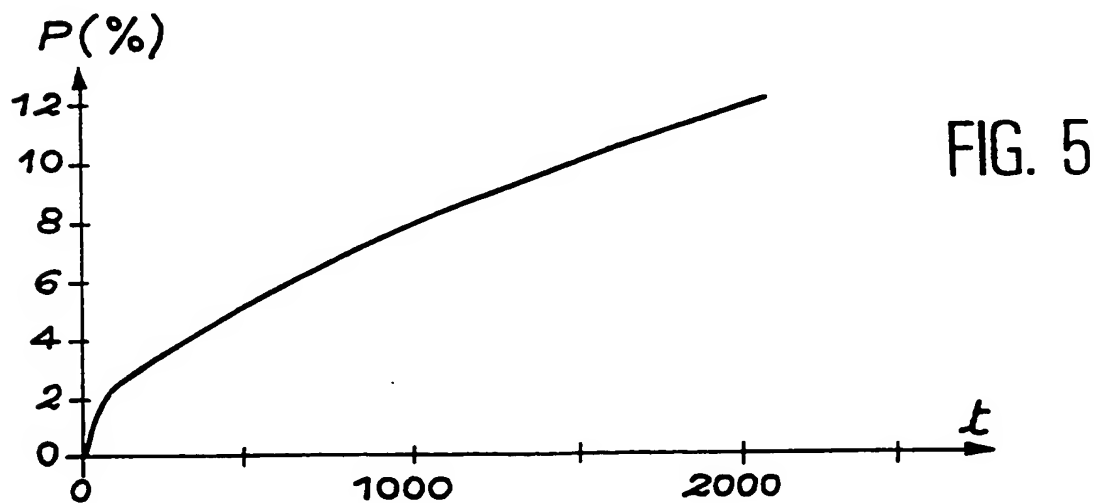
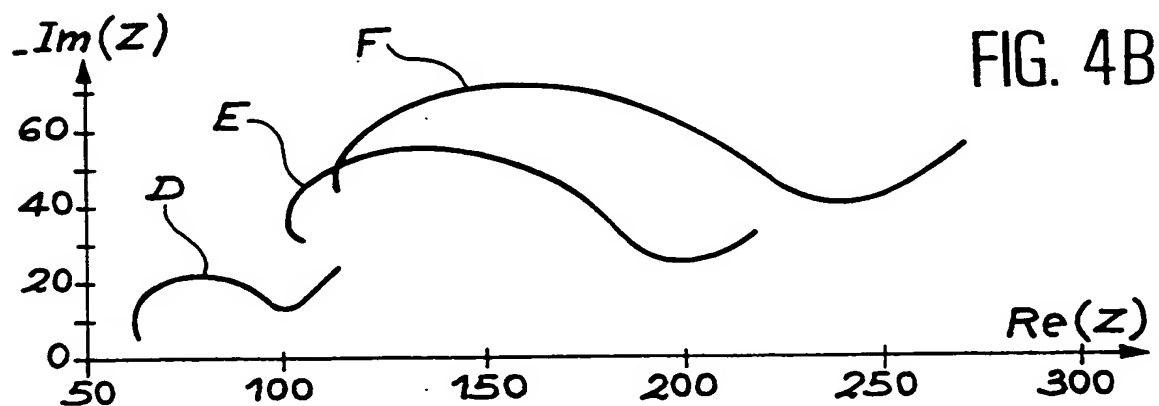
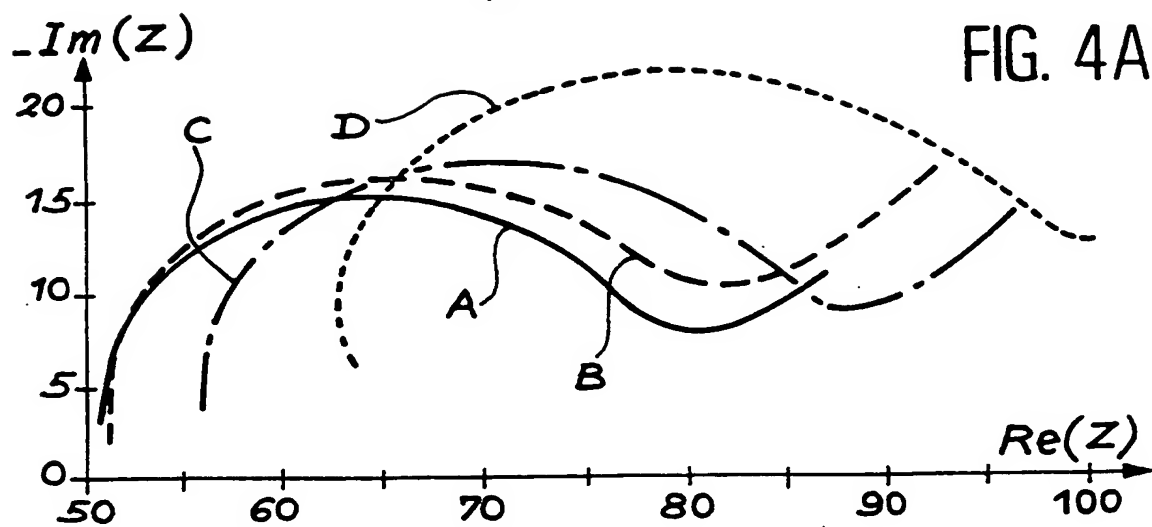


FIG. 1





3/3





•

,

,

,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/02752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/10 H01M8/10 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H01M C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 November 1997 (1997-11-14) cited in the application claims 1-17	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2000

Date of mailing of the international search report

06/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/TR 00/02752

Pat nt document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2748485 A	14-11-1997	CA 2254086 A	13-11-1997
		DE 69702975 D	05-10-2000
		EP 0897407 A	24-02-1999
		WO 9742253 A	13-11-1997
		JP 2000510511 T	15-08-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02752

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G73/10 H01M8/10 C08J5/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G H01M C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 novembre 1997 (1997-11-14) cité dans la demande revendications 1-17 -----	1-18

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glanddier, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02752

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2748485 A	14-11-1997	CA 2254086 A	13-11-1997
		DE 69702975 D	05-10-2000
		EP 0897407 A	24-02-1999
		WO 9742253 A	13-11-1997
		JP 2000510511 T	15-08-2000